

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Extração de Aromas por Pervaporação

Tese de Mestrado

de

Ana Margarida da Silva Ferreira dos Santos

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

Douro Skincare



Orientador na FEUP: Prof. Margarida M. S. M. Bastos

Orientador na Douro Skincare: Dra. Mariana F. P. Andrade



Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia
FEUP

Departamento de Engenharia Química

fevereiro de 2015

Agradecimentos

A realização deste projeto, desde o início, foi um desafio, cuja concretização não teria sido possível sem a colaboração de muitas pessoas, às quais deixo aqui os mais sinceros agradecimentos.

À Professora Doutora Margarida Bastos, por todo o apoio prestado e pela orientação fundamental, em todas as etapas do trabalho, para ultrapassar as dificuldades encontradas ao longo de todo o projeto.

À orientadora na empresa Douro Skincare, Dra. Mariana Andrade, por me ter proporcionado a oportunidade de realizar este projeto.

Ao Professor Doutor Adélio Mendes, pela cedência do equipamento de pervaporação e, por me proporcionar conhecimento e ferramentas essenciais para a realização deste projeto.

À Engenheira Raquel Ribeiro, pelo apoio e motivação que me proporcionou, numa fase importante da realização deste projeto, bem como à Doutora Margarida Catarino pelos esclarecimentos prestados.

Ao Instituto dos Vinhos do Douro e do Porto, nas pessoas do Dr. Paulo Barros, da Engenheira Natália Ribeiro, do Engenheiro Bento Amaral, da Dra. Cristina Esteves e da Dra. Ana Cidade, pela disponibilidade e realização das análises aos permeados.

À Professora Doutora Cidália Botelho e à Doutora Sílvia Santos, pela cedência do equipamento Titulador Potenciométrico Automático e pelo apoio prestado na implementação de um método de titulação potenciométrica.

À técnica Arminda Monteiro, pelo apoio técnico solicitado aquando da realização do projeto.

Aos investigadores do laboratório E-146, pelo apoio, motivação e bom ambiente de trabalho que me proporcionaram ao longo de toda a realização do projeto.

À Maria Afonso, pelo apoio prestado na fase de análise de resultados, assim como pela motivação e partilha de conhecimentos proporcionada.

Aos meus pais e irmão, pela força, motivação e compreensão indispensáveis para a concretização deste trabalho.

Ao Christian Afonso, com quem partilhei os momentos mais difíceis da realização deste projeto, pelo apoio incondicional, força e motivação ao longo de todo o trabalho.

Aos meus amigos, pelo apoio que me proporcionaram no decorrer deste projeto.

Resumo

O presente trabalho teve como objetivo a aplicação do processo pervaporação na extração de aromas do vinho do Porto, com o intuito de obter um produto com potencialidade de ser integrado em cosméticos, dado o seu enriquecimento nos principais compostos responsáveis pelo aroma.

O processo de pervaporação foi acompanhado pela análise da composição de diferentes permeados. Por métodos de titulação potenciométrica foi estudada a influência das variáveis do processo, temperatura de alimentação e pressão de permeado, no teor de água e acidez total dos permeados, relativamente ao vinho. Para um estudo mais completo, foi ainda avaliada a mesma influência no fluxo de permeado, assim como na massa volúmica e teor de etanol. A caracterização do perfil aromático dos permeados, efetuada por cromatografia gasosa, foi comparada com o do vinho com vista a obter os indicadores do processo, fator de enriquecimento e seletividade na membrana utilizada (10 % POMS/PEI).

Este trabalho permitiu verificar que o teor de etanol aumenta cerca de três vezes do vinho (16 % m/m) para os permeados (57 % m/m), e se mantém relativamente constante na gama de temperaturas de alimentação estudadas (entre 5 a 15 °C) e de pressão de recolha de permeado (1,5 e 10 mbar). No entanto, o fluxo aumenta gradualmente com o aumento da temperatura de alimentação, de $2,56 \times 10^6$ para $10,90 \times 10^6 \text{ g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, e a pressões de permeado mais elevadas e temperaturas inferiores os extratos de aromas obtidos apresentam menor teor de álcoois superiores e maior teor de ésteres e aldeídos. Sendo os ésteres responsáveis pelos aromas mais agradáveis, estas serão as melhores condições para se obter um extrato aromático para incorporação em cosméticos.

Palavras Chave (Tema): Pervaporação, aroma, vinho do Porto, ésteres, aldeídos

Abstract

The present work had as main goal the application of pervaporation process in the extraction of aromas, in order to obtain a product with the potential to be incorporated in cosmetics, given their enrichment in the main compounds responsible for the aroma of port wine.

The pervaporation process was accompanied by analysis of the composition of different permeates. With potentiometric titration methods it was studied the influence of the process variables, feed temperature permeate pressure, both in water concentration and the total acidity in permeate, relatively to the wine. For a more complete study, it was evaluated the same influence in the permeate flux, as well as the volumetric mass and the ethanol concentration. The characterization of the aromatic profile, using gas chromatography (GC), was compared with the wine's with the purpose of assessing the process indicators, enrichment factor and membrane selectivity (10 % POMS/PEI).

On one hand this work showed that the ethanol concentration increases almost three times from the wine (16 % m/m) to the permeate (57 % m/m), and it is relatively constant in the feed temperature range studied (5 - 15 °C) and the recovery permeate pressure (1,5 - 10 mbar). On the other hand, the flux gradually diminished with the increasing of the feed temperature, from $2,56 \times 10^6$ to $10,90 \times 10^6 \text{ g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ and, with higher permeate pressure and lower temperature the aromatic extracts have lower higher alcohols rates and higher esters and aldehydes rates. Being the esters responsible for the more pleasant aromas, this will be the best conditions to obtain an aromatic extract to incorporate in the cosmetics.

Keywords: Pervaporation, aroma, port wine, esters, aldehydes

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Porto, fevereiro de 2015

(Ana Margarida da Silva Ferreira dos Santos)

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa	5
1.3	Contributos do Trabalho.....	5
1.4	Organização da Tese	6
2	Contexto e Estado da Arte	7
3	Descrição Técnica de Materiais e Métodos.....	14
3.1.	Materiais	14
3.2.	Equipamento.....	14
3.3.	Métodos	15
3.3.1	Obtenção de aromas por Pervaporação	15
3.3.2	Determinação do teor de água	17
3.3.3	Determinação do teor de álcoois superiores e ésteres	19
3.3.4	Determinação da massa volúmica.....	19
3.3.5	Determinação da acidez total	19
4	Resultados e Discussão.....	22
4.1.	Caracterização geral do processo.....	22
4.1.1	Variação da massa volúmica	23
4.1.2	Variação do fluxo de permeado	23
4.1.3	Variação da acidez.....	24
4.1.4	Variação do teor de água	25
4.1.5	Variação do teor de etanol.....	26
4.2.	Caracterização da variação do perfil aromático	27
4.2.1	Fator de enriquecimento	28
4.2.2	Seletividade	33
5	Conclusões	36
6	Avaliação do Trabalho Realizado	38

6.1	Objetivos Realizados	38
6.2	Limitações e Trabalho Futuro	38
6.3	Apreciação final	39
	Referências	40
Anexo 1	Determinação do teor de água	43
Anexo 2	Determinação da acidez total	45

Índice de Tabelas

<i>Tabela 1 Principais compostos responsáveis pelo aroma do vinho e suas características. Adaptado de Catarino, et al., 2007 e Ferreira, 2010.....</i>	<i>12</i>
<i>Tabela 2 Condições de operação.</i>	<i>16</i>
<i>Tabela 3 Seletividade dos álcoois superiores relativamente ao etanol.</i>	<i>34</i>
<i>Tabela 4 Seletividade dos ésteres relativamente ao etanol.....</i>	<i>34</i>
<i>Tabela 5 Seletividade dos aldeídos e acetal relativamente ao etanol.</i>	<i>35</i>

Índice de Figuras

Figura 1 Estruturas moleculares dos álcoois presentes no vinho do Porto (entre parêntesis apresentam-se os nomes de acordo com as regras da IUPAC)	3
Figura 2 Estruturas moleculares dos ésteres presentes no vinho do Porto (entre parêntesis apresentam-se os nomes de acordo com as regras da IUPAC)	3
Figura 3 Estruturas moleculares dos principais aldeídos e acetal presentes no vinho do Porto (entre parêntesis apresentam-se os nomes de acordo com as regras da IUPAC)	4
Figura 4 Diagrama esquemático do modelo de difusão da solução, adaptado de Xu, 2009.	8
Figura 5 Representação esquemática da instalação laboratorial de pervaporação (TA, tanque de alimentação; V1 e V2, válvulas on/off; BC, bomba centrífuga; VA1 e VA2, válvulas de agulha; CM, célula da membrana; M, manómetro; T, termopar; PC, permutador de calor; SP, sensor de pressão; R, reservatório do permeado; AL, recipiente com azoto líquido; VD, válvula de diafragma; BV, bomba de vácuo). Adaptado de Catarino, 2010.	15
Figura 6 Representação do sistema de pervaporação utilizado no presente trabalho (TA, tanque de alimentação; BC, bomba centrífuga; CM, célula da membrana; PC, permutador de calor; BT, banho termostático).	16
Figura 7 Recolha do permeado, representação do sistema de pervaporação utilizado no presente trabalho (R, reservatório do permeado; AL, recipiente com azoto líquido; BV, bomba de vácuo).	16
Figura 8 Estrutura molecular das bases imidazol e piridina.	17
Figura 9 Titulador Automático 870 KF Titrino plus da Metrohm (1 - titulante; 2 - resíduos; 3 - solvente; 4 - suporte com agitação magnética e bomba de aspiração, e recipiente de titulação com o eléctrodo (Double Pt-wire, Metrohm); 5 - unidade 870 KF Titrino plus.)	18
Figura 10 Formação de acetais e cetais a partir da reação do metanol com aldeídos e cetonas, libertando água como produto secundário.	18
Figura 11 Estrutura molecular do ácido tartárico.	20
Figura 12 Titulador automático 720 SM Titrino da Metrohm (1 - titulante; 2 - suporte com agitação magnética e bomba de aspiração, e recipiente de titulação com o eléctrodo; 3 - unidade 720 SM Titrino.)	20
Figura 13 Massa volúmica dos permeados em função da temperatura, para as pressões de 1,5 e 10 mbar.	23
Figura 14 Fluxo de permeado em função da temperatura, para as pressões de 1,5 e 10 mbar.	24
Figura 15 Acidez total dos permeados em função da temperatura, para as pressões de 1,5 e 10 mbar.	25

Figura 16 Teor de água nos permeados em função da temperatura, para as pressões de 1,5 e 10 mbar.	25
Figura 17 Teor de etanol em função da temperatura, para as pressões de 1,5 e 10 mbar.	26
Figura 18 Composição, em percentagem, do perfil aromático do vinho.	27
Figura 19 Composição média, em percentagem, do perfil aromático dos permeados.	27
Figura 20 Contribuição de cada composto, em percentagem, para o perfil aromático do permeado de maior concentração de aromas: a) álcoois; b) ésteres e c) aldeídos e acetal	28
Figura 21 Fator de enriquecimento dos ésteres, em função da temperatura, para as pressões de 1,5 e 10 mbar.	29
Figura 22 Fator de enriquecimento dos aldeídos e acetal, em função da temperatura, para as pressões de 1,5 e 10 mbar.	30
Figura 23 Fator de enriquecimento dos álcoois, em função da temperatura, para a pressão de 1,5 mbar.	31
Figura 24 Fator de enriquecimento dos álcoois, em função da temperatura, para a pressão de 10 mbar.	31
Figura 25 Formação do acetal a partir da reação do etanol com duas moléculas de etanal.	32
Figura 26 Acondicionamento do meio, exemplo da representação do visor do titulador. (Metrohm, 2013)	43
Figura 27 Introdução do tamanho da amostra, exemplo da representação do visor do titulador. (Metrohm, 2013)	43
Figura 28 Seleção do método, exemplo da representação do visor do titulador. (Metrohm, 2013)	44
Figura 29 Gráfico da titulação. (exemplo da representação do visor do titulador) (Metrohm, 2013)..	44
Figura 30 Resultados obtidos: percentagem de água e EP1. (exemplo da representação do titulador) (Metrohm, 2013)	44

Notação e Glossário

<i>A</i>	Área efetiva da membrana	(m ²)
<i>C</i>	Concentração	(% vol. ou mol.L ⁻¹ ou mg.L ⁻¹)
<i>C_v</i>	Coeficiente de variação	
<i>D</i>	Difusividade	
<i>F</i>	Fator de padronização de Karl-Fischer	(mg H ₂ O.ml ⁻¹ titulante)
<i>J</i>	Fluxo	(g.cm ⁻² .s ⁻¹)
<i>K</i>	Constante de Henry	
<i>L</i>	Permeabilidade	
<i>m</i>	Massa	(Kg)
<i>M</i>	Massa molar	(g.mol ⁻¹)
<i>N</i>	Número de moles	(mol)
<i>P</i>	Pressão	(bar ou mbar)
<i>S</i>	Solubilidade	
<i>t</i>	Tempo de permeação	(s)
<i>T</i>	Temperatura	(°C)
<i>V</i>	Volume	(ml)
<i>x</i>	Fração mássica no permeado	
<i>y</i>	Fração mássica na alimentação	

Letras gregas

<i>a</i>	Seletividade da membrana
<i>B</i>	Fator de enriquecimento

Índices

<i>a</i>	Alimentação
<i>eb</i>	Ebulição
<i>eq</i>	Equivalente
<i>i</i>	Componente genérico
<i>j</i>	Componente genérico
<i>p</i>	Permeado
<i>0</i>	Inicial
<i>v</i>	Vapor

Lista de Siglas

<i>DIV</i>	<i>Divisor</i>
<i>EP1</i>	<i>Ponto de equivalência</i>
<i>GC</i>	<i>Cromatografia gasosa</i>
<i>IUPAC</i>	<i>União Internacional de Química Pura e Aplicada</i>
<i>IVDP</i>	<i>Instituto do Vinho do Douro e do Porto</i>
<i>NF</i>	<i>Nanofiltração</i>
<i>OI</i>	<i>Osmose inversa</i>
<i>OIV</i>	<i>Organização Internacional do Vinho e da Vinha</i>
<i>PDMS</i>	<i>Polidimetilsiloxano</i>
<i>PEI</i>	<i>Polieterimida</i>
<i>POMS</i>	<i>Poliocetilmetsiloxano</i>
<i>PV</i>	<i>Pervaporação</i>
<i>UNESCO</i>	<i>Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura</i>

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

A variedade de aromas dos vinhos tem cada vez mais interesse a nível científico e farmacêutico, uma vez que pode ser diretamente relacionado com a composição química das uvas. Além da variedade da uva que contribui para o aroma do vinho, também as condições de vinificação, incluindo o tipo de levedura utilizada, determina o aroma do vinho, especialmente pela formação e modificação dos componentes voláteis. Evidentemente, o sabor característico das uvas, como acidez e doçura, é determinado pelo nível de maturidade em que as uvas são colhidas. Os pigmentos das uvas estão presentes, principalmente, na epiderme, contendo também alguns dos compostos voláteis que contribuem para o aroma do vinho, sobretudo terpenos, responsáveis pelo aroma frutado (*Bakker e Clark, 2012*).

O famoso Vinho do Porto distingue-se dos vinhos comuns pela particularidade das suas características. Existe uma grande diversidade de vinhos do Porto, que se distinguem pela sua riqueza e intensidade de aroma, um teor alcoólico elevado, numa grande variedade de doçuras e cores (*IVDP, 2004*). O Vinho do Porto está associado à região demarcada do Douro, considerada a mais antiga região vitivinícola do mundo, instituída pelo Marquês de Pombal, em 1756. A parte norte desta região, região vinícola do Alto Douro, foi nomeada em 2001, Património Mundial da Humanidade, pela Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura (*UNESCO*). O vinho produzido nesta região é considerado ideal para acompanhar sobremesas, queijos, frutos secos, entre outros petiscos, além de um ótimo digestivo, reconhecido internacionalmente. Esta característica varia de vinho para vinho, consoante o seu grau de envelhecimento e maturação ou teor alcoólico. Este vinho é, depois de tratado, armazenado em cascos de carvalho.

A produção de Vinho do Porto obedece a regras e princípios próprios, regulados por uma entidade responsável, o Instituto dos Vinhos do Douro e do Porto (*IVDP*). Cada produtor pode definir o vinho que produz consoante os seus critérios de qualidade, de entre as vinte e nove castas recomendadas atualmente, que podem resultar em Vinho do Porto (*IVDP, 2004*). Os processos de fabrico para os vários vinhos do Porto são muito semelhantes. Além do clima e das influências geológicas, tanto a escolha do fruto como dos parâmetros de maturação determinam a composição química e os atributos sensoriais do produto final. Todos os vinhos

do Porto finalizados são adocicados, resultado da paragem da fermentação pela adição de aguardente vínica. Assim, obtém-se uma concentração de açúcar residual entre 80 e 120 g.L⁻¹ e uma concentração de álcool que varia entre os 19 e os 22 %v/v. Durante o longo período de maturação do vinho, os componentes voláteis nos vinhos do Porto podem sofrer alterações consideráveis. O carácter final do vinho do Porto é de certo modo determinado pelos diversos processos que ocorrem durante este processo de maturação, tais como alterações oxidativas, a degradação de açúcares, formação e hidrólise de ésteres e formação de acetais. O teor de etanol, superior ao dos vinhos de mesa, influencia o equilíbrio de ésteres e acetais e aumenta a extração de compostos a partir dos cascos de carvalho (*Bakker e Clark, 2012*).

O aroma, ou seja, o conjunto das sensações que o vinho nos transmite através do olfato, constitui uma das suas propriedades mais importantes do ponto de vista organolético. De fato, as sensações que o vinho comunica na degustação está estreitamente ligada ao aroma, são as substâncias voláteis libertadas pelo vinho que, ao atingirem os recetáculos olfativos da mucosa nasal, fornecem a sensação dos aromas. Uma classificação clássica dos aromas do vinho consiste em dividi-los de acordo com a etapa da vinificação em que se formam: fermentativo, pré-fermentativo e pós-fermentativo, quando se formam respetivamente durante, antes ou depois da fermentação. Existe ainda uma designação para o aroma específico da casta que é varietal. Quanto ao aroma fermentativo, a fermentação é a maior fonte de compostos voláteis do vinho e o aroma que daí resulta é a base aromática comum a todos os vinhos. As leveduras formam variadíssimos compostos voláteis, a maioria são álcoois e ésteres. Além do etanol, formam-se álcoois isoamílicos, como o 2-metil-1-butanol e o 3-metil-1-butanol, o isobutanol, o n-propanol, o 2-butanol, o n-butanol, o metanol, entre outros (Figura 1), em concentrações que podem variar entre os 150 e 500 mg.L⁻¹. Quanto aos ésteres, os mais abundantes são os que resultam da esterificação dos ácidos do vinho pelo etanol, podendo estar presentes no vinho o acetato de etilo, o formiato de etilo, o lactato de etilo, o butanoato de etilo, entre outros (Figura 2), e existem em concentrações que variam entre os 2 e os 30 mg.L⁻¹. Os restantes produtos voláteis com origem na fermentação estão presentes em concentrações inferiores, com algumas exceções como o etanal cuja concentração pode variar de 10 a 100 mg.L⁻¹ (Figura 3) (*Alpuim e Galvão, 1997*).

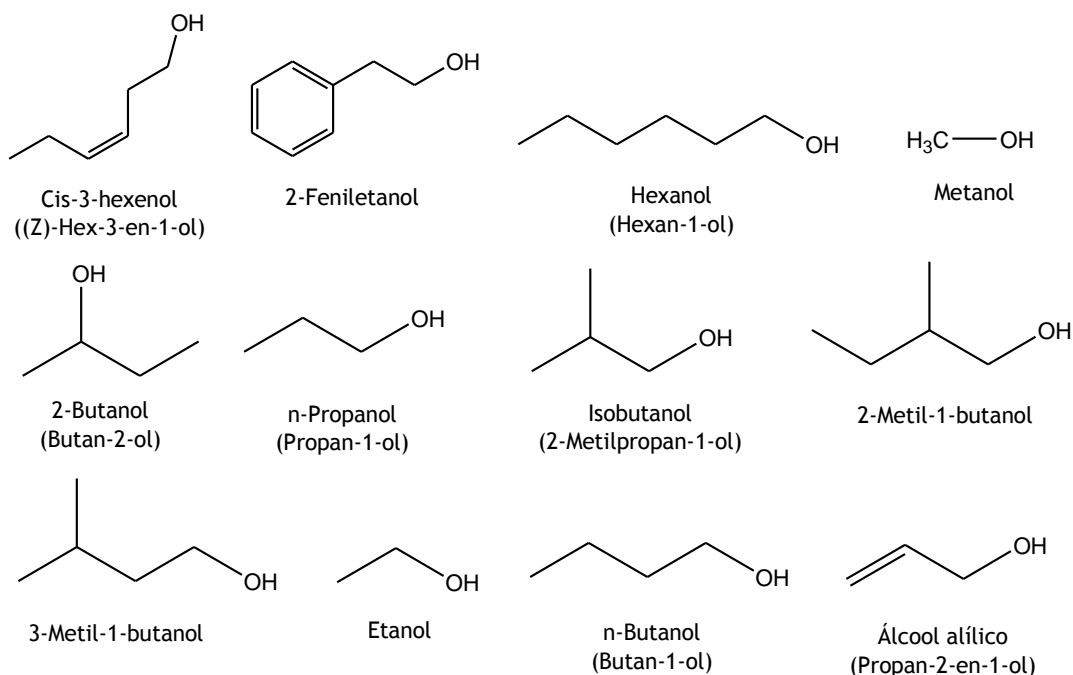


Figura 1 Estruturas moleculares dos álcoois presentes no vinho do Porto (entre parêntesis apresentam-se os nomes de acordo com as regras da IUPAC)

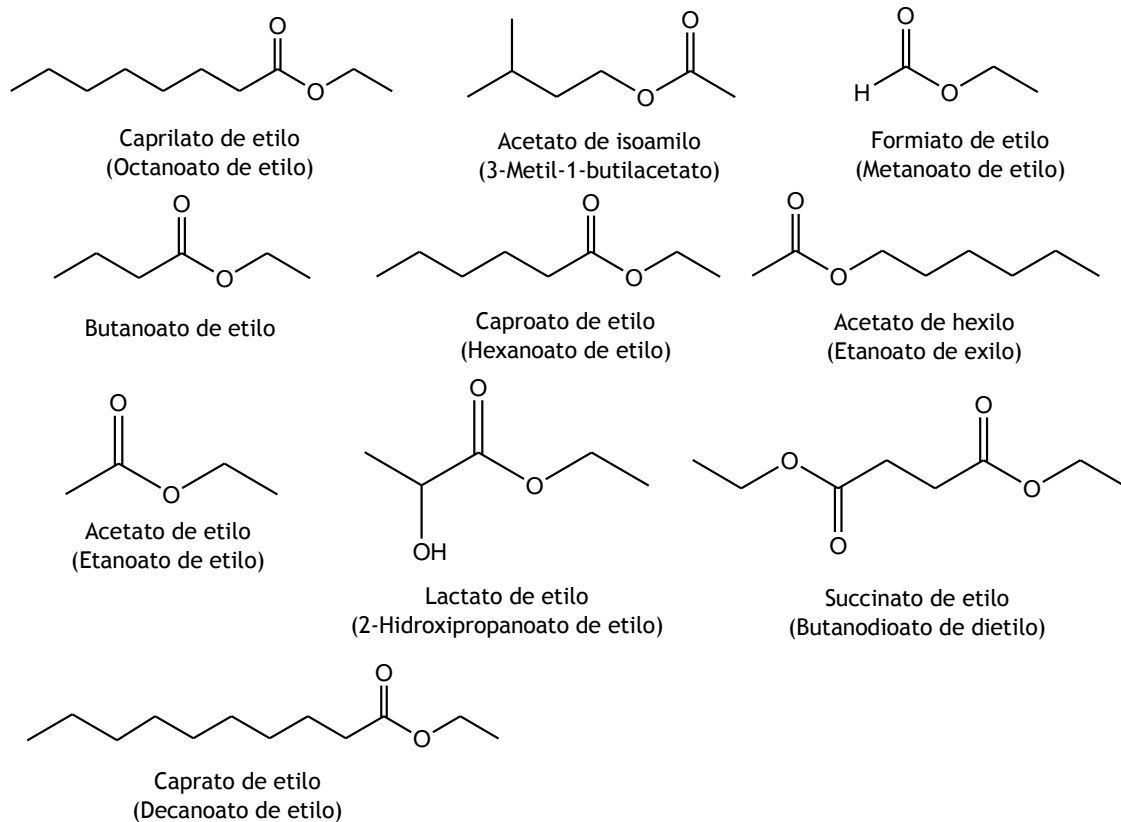


Figura 2 Estruturas moleculares dos ésteres presentes no vinho do Porto (entre parêntesis apresentam-se os nomes de acordo com as regras da IUPAC)

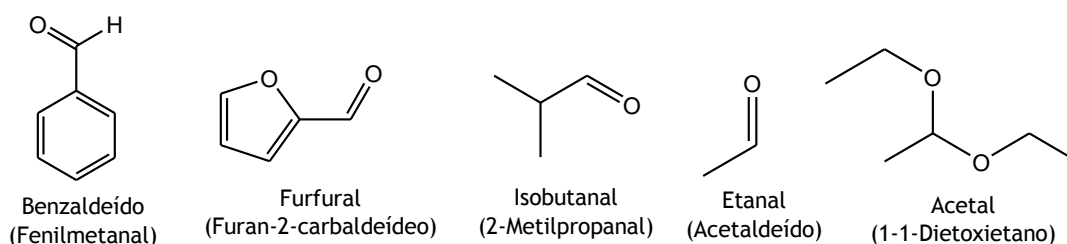


Figura 3 Estruturas moleculares dos principais aldeídos e acetal presentes no vinho do Porto (entre parêntesis apresentam-se os nomes de acordo com as regras da IUPAC)

O aroma pré-fermentativo provém da uva e, em grande parte, deriva de compostos de cadeia com seis carbonos, como o hexanol, *cis* e *trans*-hexanol. Formam-se a partir dos ácidos linoleico e linolénico existentes na uva, sob a ação de enzimas, na presença de ar. Os aromas resultantes são herbáceos e de má qualidade e começam a ser detetados na vindima e nos processos subsequentes como o transporte, esmagamento e prensagem. Os compostos característicos destes aromas são os aldeídos, hexanal, (z)-hex-3-enal e álcoois correspondentes como o hexan-1-ol e (z)-hex-3-en-1-ol (Alpuim e Galvão, 1997; Vilanova e Oliveira, 2012). O aroma varietal é, como referido anteriormente, específico da casta. Os compostos terpénicos, encontrados em todas as castas aromáticas, podem existir na uva como substâncias odoríferas ou serem libertados durante a fermentação, conservação e envelhecimento. Neste caso chamam-se substâncias odoríferas ou precursoras de aroma. Estes são influenciados pelo clima, características do solo, grau de maturação e fisiologia da vinha (Alpuim e Galvão, 1997; Vilanova e Oliveira, 2012; Câmara, et al., 2004). Por último, os aromas pós-fermentativos ou terciários são resultantes das reações enzimáticas e de oxidação e redução que ocorrem durante os processos de conservação e envelhecimento do vinho. Estes dependem do tempo e temperatura de armazenamento, e os principais compostos característicos são o etanol e o glicerol, além de álcoois superiores, ácidos gordos voláteis e ésteres correspondentes, ou ainda aldeídos, lactonas e fenóis voláteis (Câmara, et al., 2004).

Os aromas típicos do vinho do Porto, desenvolvidos durante o envelhecimento, podem ser descritos como frutado, frutos secos, picante, rançoso, entre muitos outros. O perfil volátil expressado utilizando o método de análise por cromatografia gasosa com espectrometria de massa difere também em relação ao perfil obtido sensorialmente (Jackson, 2011).

No vinho do Porto foram até agora detetados mais de 200 componentes voláteis entre os quais cerca de 141 foram total ou parcialmente identificados. Destes constam cerca de 14 álcoois e 81 ésteres, além de ácidos carboxílicos, hidrocarbonetos e compostos contendo enxofre e azoto. Uma parte destes compostos voláteis identificados estão presentes em quantidade suficiente para contribuir para o aroma global do vinho do Porto, mas não

explicam na totalidade as propriedades organoléticas do vinho. Alguns são comuns à caracterização química dos vinhos de mesa, tais como os que provêm da fermentação, mas resultam em diferenças quer qualitativas como quantitativas, em consequência dos diferentes processos de maturação, dando origem ao caráter típico do vinho do Porto (*Bakker e Clark, 2012*).

Hoje em dia existe uma série de processos que permite a recuperação de aromas, nomeadamente os processos de membrana, de onde se destaca a pervaporação. Para além da elevada seletividade da membrana, o processo de pervaporação pode ser levado a cabo a baixas temperaturas, o que é relevante para o tratamento de compostos termossensíveis. Por outro lado, a pervaporação requer um baixo consumo de energia e não necessita de aditivos químicos, realizando uma separação física, o que é preferível em comparação com outros tipos de separações (*Cassano e Drioli, 2014; Catarino, et al., 2009*).

Recentemente, a extração de aromas de várias substâncias tem ganho alguma importância, não só a nível científico como na área farmacêutica, alimentar, cosmética, entre muitas outras. Seguindo esta tendência, o objetivo deste trabalho é obter aromas do pelo processo de pervaporação e, analisar os compostos que mais contribuem para o perfil aromático do vinho, assim como os aromas característicos desses compostos.

1.2 Apresentação da Empresa

A Douro *Skincare* é uma empresa que atua na área da Cosmética Biológica Seletiva, desenvolvendo linhas de produtos cosméticos e de higiene corporal que assentam em matérias-primas emblemáticas da Região Demarcada do Douro. A criação e produção dos seus próprios produtos e marcas tem como destino tanto a exportação como o mercado nacional.

Através da conciliação entre a cosmética biológica e a cosmética clássica, privilegiando o respeito pela pele assim como pelo ambiente, a empresa produz os seus produtos sob elevados padrões de qualidade propondo assim uma “cosmética de fusão”.

Desta forma, associando-se à produção de uvas biológicas do Douro e aos princípios do Vinho do Porto Biológico, a empresa tenciona ser uma influência positiva não só na área da cosmética como também na economia portuguesa.

1.3 Contributos do Trabalho

A realização deste trabalho consistiu na implementação de um processo de extração de aromas. A análise dos resultados possibilitou a caracterização dos permeados obtidos, assim

como a avaliação das melhores condições para a obtenção de um produto enriquecido em compostos de aroma para uma eventual incorporação em cosméticos. Desta forma, e com vista ao desenvolvimento deste projeto, a otimização do processo implementado, assim como uma ampliação a nível industrial, dará à empresa a possibilidade de implementar no mercado, a nível nacional e internacional, produtos inovadores de origem natural, com os mesmos compostos responsáveis pelo perfil aromático do vinho do Porto.

1.4 Organização da Tese

O presente trabalho está dividido em vários capítulos, de forma a facilitar a leitura e compreensão do projeto. Os seis capítulos estão organizados de forma sequencial consoante a realização do trabalho.

Assim, a Introdução apresenta e enquadra o projeto realizado. Neste primeiro capítulo são descritos os pressupostos em que assenta o projeto, expondo os problemas e conceitos que sugeriram o tema. Ainda na introdução é feita uma pequena apresentação da empresa associada ao trabalho.

No segundo capítulo, o Estado da Arte, são apresentadas as metodologias e processos já existentes na área em que se insere o trabalho, assim como outros estudos já realizados, relacionados tanto com a matéria-prima como com os processos. Uma breve descrição da tecnologia utilizada é também feita neste capítulo.

De seguida, é apresentado o terceiro capítulo, Descrição Técnica de Materiais e Métodos, em que é feita uma descrição técnica dos materiais, métodos e equipamento utilizados ao longo de todo o trabalho. O quarto capítulo, Resultados e Discussão, apresenta os dados experimentais e os resultados obtidos, devidamente discutidos e analisados.

As principais conclusões do trabalho são apresentadas no quinto capítulo e, no sexto e último capítulo é feita uma avaliação final do trabalho realizado, analisando o cumprimento ou incumprimento dos objetivos propostos, assim como as limitações encontradas e possíveis sugestões para trabalhos futuros, relacionadas com o tema apresentado.

2 Contexto e Estado da Arte

O vinho tem um perfil aromático bastante rico, apresentando uma variedade de aromas e compostos aromáticos bastante alargada. O vinho do Porto, considerado um vinho licoroso, pode ser identificado em vários tipos: caracterizado pela cor, variando em tonalidades desde o tinto ao alourado; pela doçura que constitui uma opção de fabrico, condicionada pelo momento de interrupção da fermentação; e pelo tipo de envelhecimento, dividindo-se em duas categorias, estilo *Ruby* e estilo *Tawny*. Sumariamente, os vinhos estilo *Ruby* conservam uma cor tinta, mais ou menos intensa, com um aroma frutado e robustez dos vinhos jovens. Já o *Tawny*, variando entre o tinto-alourado e o alourado-claro, é obtido por combinação de vinhos de grau variável, envelhecidos em cascos ou tonéis, prontos para serem consumidos aquando do engarrafamento. Os seus aromas assemelham-se a frutos secos e madeira (IVDP, 2004).

Atualmente, não existem muitas aplicações de aromas obtidos a partir do vinho do Porto. Um estudo recentemente desenvolvido teve como objetivo o desenvolvimento de um extrato aromático de vinho do Porto, com um teor de água inferior a 2 % em massa e um teor em álcool inferior a 40 % em volume para incorporação em chocolates. Apesar de o objetivo ser a utilização de vinho do Porto, os ensaios para a viabilização do projeto foram realizados com vinho de mesa tinto utilizando um processo de separação de membranas (Ferreira, 2010).

Só desde há alguns anos é que a tecnologia de separação por membranas tem vindo a ganhar uma vasta área de aplicação, existindo vários processos e baseando-se cada um deles em princípios de separação diferentes (Mulder, 2000). Dado estes processos poderem operar a baixas temperaturas, têm sido aplicados à extração de aromas, principalmente em bebidas (Catarino, et al., 2009), sendo processos promissores na redução de álcool e de água em bebidas alcoólicas, com a característica de conservarem as propriedades organoléticas das bebidas (Labanda, et al., 2009).

Entre os processos de separação de membranas estão a nanofiltração (NF) a osmose inversa (OI) e a pervaporação (PV). Os processos de NF e OI são usados para concentrar mosto de vinho e vinho, uma vez que as membranas de NF e OI são muito permeáveis à água, podendo ser também permeáveis ao etanol. Além disso, apresentam uma retenção elevada dos compostos voláteis e de outros compostos tais como açúcares, sais, ácidos e polifenóis (Catarino, et al., 2007; Labanda, et al., 2009; Takács e Vatai, 2006). Usando estes processos para concentrar o vinho, sem adição de água ao retido, a água e o etanol são removidos

através da membrana devido à aplicação de uma pressão no vinho que supera a sua pressão osmótica. Deste modo obtém-se um permeado constituído maioritariamente por água e etanol e um retido que corresponde ao concentrado de vinho (Ferreira, 2010).

Nos processos de separação por membranas, a membrana utilizada é determinante nos resultados obtidos. Dependendo do processo utilizado e da separação pretendida, a membrana pode ser classificada quanto à sua natureza, como natural ou sintética, podendo ainda ser dividida em orgânica (p.e. polimérica) ou inorgânica (p.e. cerâmica); e quanto à estrutura uma vez que é da sua morfologia que depende o mecanismo de separação e as suas aplicações, podendo ser porosa ou densa, variando também consoante a espessura. Com base nas propriedades físicas e químicas da membrana e dos compostos permeados, as membranas têm mais facilidade em transportar um componente em relação a outros, devido a uma força motriz que atua sobre os componentes da alimentação e que pode ser a concentração, gradiente de pressão, potencial elétrico ou temperatura (Mulder, 2000).

A pervaporação, processo utilizado no caso em estudo, é um processo de separação que ocorre em três etapas, começando por uma adsorção seletiva dos compostos na membrana, do lado da alimentação, seguindo-se uma difusão seletiva através da membrana, polimérica e não porosa, acabando com a dessorção na fase de vapor do lado do permeado, que é mantido sob vácuo elevado, como está representado na Figura 4.

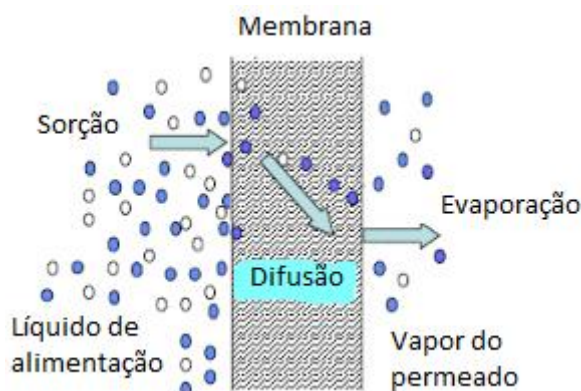


Figura 4 Diagrama esquemático do modelo de difusão da solução, adaptado de Xu, 2009.

O mecanismo de transporte através da membrana pode assim ser descrito com base no modelo de sorção-difusão, sendo a seletividade determinada pela absorção seletiva e difusão seletiva. De acordo com a Equação 2.1, a permeabilidade, L , de um componente numa mistura é função da difusividade, D , e da solubilidade, S (Catarino, 2010).

$$L = D \times S$$

Equação 2.1

A difusividade indica a capacidade de uma espécie química atravessar a membrana, dependendo da geometria das espécies, e normalmente aumenta com a diminuição do tamanho molecular. No entanto, a difusividade também é afetada pela concentração, e por isso moléculas grandes e com grande afinidade com a membrana podem fazê-la inchar e fazer com que a difusividade aumente. O coeficiente de sorção relaciona a concentração da espécie química na fase líquida e na fase sorvida, em condições de equilíbrio. Em sistemas ideais como misturas de gases permanentes, a sorção é muito baixa e pode ser descrita pela lei de *Henry* (Equação 2.2). Já em misturas líquidas, o sistema é, normalmente, fortemente não-ideal e a lei de *Henry* não é aplicável. (Catarino, 2010).

$$P = K \times S \quad \text{Equação 2.2}$$

Em que P representa a pressão parcial do componente na fase gasosa e K é a constante da lei de *Henry*.

O desempenho da membrana é influenciado por dois importantes indicadores, seletividade da membrana e fator de enriquecimento. A seletividade da membrana (α), ou fator de separação, descreve a razão entre a fração de um componente i em relação a outro componente j no permeado, y_i e y_j , e a fração do componente i em relação ao componente j na alimentação, x_i e x_j (Equação 2.3).

$$\alpha = \frac{\frac{y_i}{y_j}}{\frac{x_i}{x_j}} \quad \text{Equação 2.3}$$

Já o fator de enriquecimento (β) é a razão entre a concentração de um componente no permeado ($C_{i,p}$) e a sua concentração na alimentação ($C_{i,a}$) (Equação 2.4).

$$\beta = \frac{C_{i,p}}{C_{i,a}} \quad \text{Equação 2.4}$$

O fluxo de permeado, J_p , é obtido pela Equação 2.5, em que m_p representa a massa do permeado, $A_{efetiva}$ é a área efetiva de permeação, e t o tempo de permeação. (Catarino, et al., 2009)

$$J_p = \frac{m_p}{A_{efetiva} \times t} \quad \text{Equação 2.5}$$

A pervaporação alia as características dos processos de membranas convencionais, NF e OI, à elevada seletividade das membranas utilizadas (não porosas) para os compostos

responsáveis pelo perfil aromático do vinho, como os álcoois superiores, ésteres e aldeídos (Cassano & Drioli, 2014; Catarino, et al., 2009). As principais aplicações da pervaporação compreendem três grupos: a desidratação de misturas orgânico-aquoso, a remoção de compostos orgânicos de soluções aquosas e a separação de misturas orgânico-orgânico (Mulder, 2000; Baker, 2004). Atualmente, a pervaporação é usada nas indústrias química e petroquímica para a separação de misturas orgânicas (Smitha, et al., 2004). A remoção de compostos orgânicos a partir de soluções aquosas através da pervaporação tem vindo a ser proposta na última década, sendo, por enquanto, feita em menor dimensão a nível industrial (Jiraratananon, et al., 2002).

Hoje em dia, o uso de pervaporação para a recuperação de compostos de aroma em aplicações de alimentos tem aumentado bastante, especialmente na recuperação e enriquecimento de compostos de aroma de sumos de frutas. Este aumento deve-se ao fato de as bebidas perderem os compostos de aroma originais e a sua qualidade, quando tratados por processos envolvendo o tratamento térmico e processos convencionais para concentração de sumo, como a evaporação (Börjesson, et al., 1996; Karlsson e Trägårdh, 1996; Karlsson e Trägårdh, 1997; Pereira, et al., 2005;). Da mesma forma, as bebidas fermentadas, como o vinho e a cerveja, perdem compostos de aroma durante os tratamentos térmicos e processos de desalcoolização, sendo também possível utilizar a pervaporação para a recuperação de aromas (Karlsson, et al., 1995; Schäfer, et al., 1999; Brazinha e Crespo, 2009).

O processo de extração de aromas por pervaporação já foi estudado por vários autores. Estes avaliaram a influência das várias condições de operação ou parâmetros do processo, como o tipo e espessura da membrana, o fluxo de alimentação, a temperatura de alimentação e a pressão do permeado, entre outros (Catarino, et al., 2009). O efeito da temperatura na pervaporação do vinho Moscato foi estudado usando membranas de polidimetilsiloxano (PDMS) (Karlsson, et al., 1995). Para recuperar o aroma de sumo de maçã por pervaporação foi investigado o desempenho de diferentes membranas (Börjesson, et al., 1996). A influência de parâmetros como a pressão total do permeado, a temperatura de alimentação, o grau de aroma do permeado e a área da membrana, no processo de pervaporação, foi analisada utilizando membranas PDMS e polioctilmetilsiloxano (POMS) com o objetivo de desenhar unidades para a indústria alimentar (Lipnizki, et al., 2002). Diferentes materiais de membranas e diferentes condições de operação foram testados, usando resultados experimentais e simulações para estudar a recuperação de sumo de fruta tropical por pervaporação (Pereira, et al., 2005). Um estudo sobre o efeito das condições de operação da pervaporação, como concentrações temperaturas, e propriedades da membrana, PDMS e POMS, foi realizado na separação de misturas multicomponentes representando sistemas de

sabor reais (*She e Hwang, 2006 [A]*). Também foi descrita a recuperação dos principais compostos de aroma como álcoois, ésteres e aldeídos, usando diferentes membranas POMS e PDMS, de soluções reais como essências de maçã, aroma de laranja e destilado de chá preto (*She e Hwang, 2006 [B]*). A redução do teor de álcool do vinho pelo processo de pervaporação foi analisada, estimando os custos de operação para uma produção à escala piloto (*Takács, et al., 2007*). A influência dos parâmetros do processo como a concentração da alimentação, o caudal e temperatura da alimentação foi investigada também pelo processo de pervaporação na extração de aroma de arando de uma solução modelo de água e etanol, usando membranas PDMS de fibra oca (*Garcia, et al., 2008*). A recuperação de aroma de romã de sumos reais e de soluções aquosas foi testada pelo processo de pervaporação com membranas POMS e PDMS (*Raisi, et al., 2008*). O processo de recuperação pervaporativa de compostos voláteis do aroma do sumo de laranja foi também estudado (*Aroujalian e Raisi, 2007*) usando uma membrana de PDMS comercial.

Mais recentemente, foi demonstrada a extração de compostos de aroma da cerveja em escala industrial (*Catarino e Mendes, 2011*) utilizando membranas POMS/PEI (polieterimida), de área total efetiva 40 m², operando entre 1 mbar e 8 mbar de pressão de permeado e temperaturas de condensação entre -75 °C e -85 °C. Observou-se que as condições de funcionamento afetam a pressão e a temperatura de condensação do permeado. As condições de operação ótimas para obter uma distribuição máxima do permeado e um perfil de aroma bem equilibrado, foram 25 °C de temperatura de alimentação e 500 L.h⁻¹ de caudal de alimentação (*Cassano e Drioli, 2014*). Também foram testadas membranas hidrofóbicas PDMS na recuperação do aroma inicial da cerveja (*del Olmo, et al., 2012*) com o objetivo de adicionar a uma cerveja sem álcool o sabor original.

Além dos vários compostos aromáticos presentes no vinho do Porto, este possui uma considerável quantidade de água e etanol. O conteúdo de água deve ser determinado em todas as fases do processo de fabricação de matérias-primas até produtos acabados, tendo em conta que a qualidade do produto depende desse conteúdo. Na indústria alimentar, a técnica mais utilizada para monitorar as análises ao teor de água é a titulação de *Karl Fischer*, devido à sua rapidez, precisão e facilidade de utilização (*Radiometer, 2007*).

Além das condições de operação, a recuperação dos compostos responsáveis pelo aroma, assim como da água, é condicionada pelas suas próprias características, entre outras, a massa molar e temperatura de ebulição (Tabela 1).

Tabela 1 Principais compostos responsáveis pelo aroma do vinho e suas características. Adaptado de *Catarino, et al., 2007* e *Ferreira, 2010*.

Grupo funcional	Composto	Massa molar (g.mol ⁻¹)	Temperatura de ebulição (°C)	Aroma típico
Água		16	100	(-)
Álcool	Etanol	46	78	Alcoólico
	Metanol	32	64	(-)
	2-Butanol	74	99	(-)
	n-Propanol	60	97	Alcoólico
	Isobutanol	74	108	Alcoólico
	2-Metil-1-butanol	88	127	Alcoólico /banana
	3-Metil-1-butanol	88	131	Alcoólico /banana
	Hexanol	102	158	(-)
	Cis-3-hexenol	100	156	Frutado
	2-Feniletanol	122	220	Floral
	n-Butanol	74	118	(-)
	Alcool alílico	58	97	(-)
Éster	Acetato de etilo	88	77	Frutado/solvente
	Formiato de etilo	74	54	Framboesa/groselha
	Butirato de etilo	116	121	Frutado/floral
	Acetato de isoamilo	130	254	Pera
	Caproato de etilo	144	168	Maçã
	Acetato de hexilo	144	171	Frutado
	Lactato de etilo	118	154	(-)
	Caprilato de etilo	172	208	Frutado
	Caprato de etilo	200	244	(-)
	Succinato de etilo	174	117	(-)
Aldeído	Isobutanal	72	64	(-)
	Etanal	44	20	Maçã verde
	Furfural	96	162	Amêndoa
	Benzaldeído	106	178	Amêndoa amarga
Acetal	Acetal	118	103	(-)

Legenda: (-) não especificado

Outro indicador importante da qualidade do vinho é a acidez total. A designação da acidez total de um vinho corresponde à acidez titulável a $\text{pH}=7$, não incluindo a acidez devida ao ácido carbónico. A acidez total representa assim um índice representativo da acidez com algumas características principais. Desta forma, integra os componentes com características ácidas (potencialidade de cedência de protões), independentemente da sua volatilidade; integra os ácidos que manifestam esta característica a $\text{pH}=7$; integra a contribuição dos constituintes do vinho com características ácidas, independente da sua origem ou natureza, não sendo considerada a contribuição dos ácidos carbónico e sulfuroso (*Curvelo-Garcia, 1998*).

3 Descrição Técnica de Materiais e Métodos

O trabalho realizado consistiu na implementação de um sistema de pervaporação, a nível laboratorial, para extração de aromas. O permeado obtido através deste processo foi analisado e caracterizado por outras metodologias. A análise à quantidade de água presente nas várias amostras foi realizada pelo processo de titulação *Karl-Fischer*. A acidez total do vinho foi caracterizada por titulação potenciométrica. Quanto à caracterização dos compostos responsáveis pelo aroma foi efetuada por cromatografia gasosa.

3.1. Materiais

Para realizar este projeto foi utilizado vinho de marca *Essentia* com 20 % de teor de álcool em volume, comercializado em garrafas de 0,75 L.

A membrana utilizada no sistema de pervaporação foi uma membrana compósita de folha plana de 10% POMS suportada em PEI, com área efetiva de 107,5 cm², da GKSS.

Para a determinação do teor de água pelo sistema de titulação *Karl-Fischer* foi utilizado metanol seco (grau *Hydranal*®), como solvente, e *Hydranal*® *Composite 5K* como titulante (de composição definida, contendo SO₂, I₂, imidazol, dissolvidos em 2-(metoxietoxi)etanol (Anexo 1).

Na determinação da acidez total foi utilizado hidrogenoftalato de potássio como padrão primário (concentração 0,02 M) para padronizar uma solução de hidróxido de sódio a cerca de 0,01 M. A preparação das referidas soluções está descrita em anexo (Anexo 2).

3.2. Equipamento

Ao longo do trabalho foram utilizados os equipamentos:

- Duas balanças: i) uma balança analítica com precisão de 0,001 g (*Adventurer*, *OHAUS*) para a determinação das massas das amostras de permeado; ii) uma balança analítica com uma precisão de 0,0001 g (*AS 110*, *Radwag*) para a determinação da massa volúmica dos permeados e da massa de amostra a utilizar na determinação do teor de água dos permeados.
- A instalação laboratorial de pervaporação utilizada é composta por vários módulos: um tanque de aço inoxidável com capacidade para 3 L; um permutador de calor (CH00-MJ-13,

Arsopi Thermal); um banho termostatzado (CB 830e, *Heto*); uma célula de membrana com geometria radial (GKSS); uma bomba de vácuo (RV5, *Edwards*); um tanque de nitrogénio líquido; uma bomba acoplada magneticamente (266-979, RS); dois condensadores de aço inoxidável; um termopar (HI 8757, *Hanna Instruments*) e um sensor de pressão (*Druck*). As amostras de permeado foram armazenadas em frascos de cor âmbar de 40 mL de capacidade.

- Um titulador automático de *Karl-Fischer* (870 KF *Titrino plus*, *Metrohm*) e uma microseringa (100 µl *Gastight*, *Hamilton*) para a determinação do teor de água nos permeados.
- Um titulador automático potenciométrico (720 SM *Titrino*, *Metrohm*) para a determinação da acidez total.

3.3. Métodos

3.3.1 Obtenção de aromas por Pervaporação

A instalação laboratorial de pervaporação está representada esquematicamente na Figura 5.

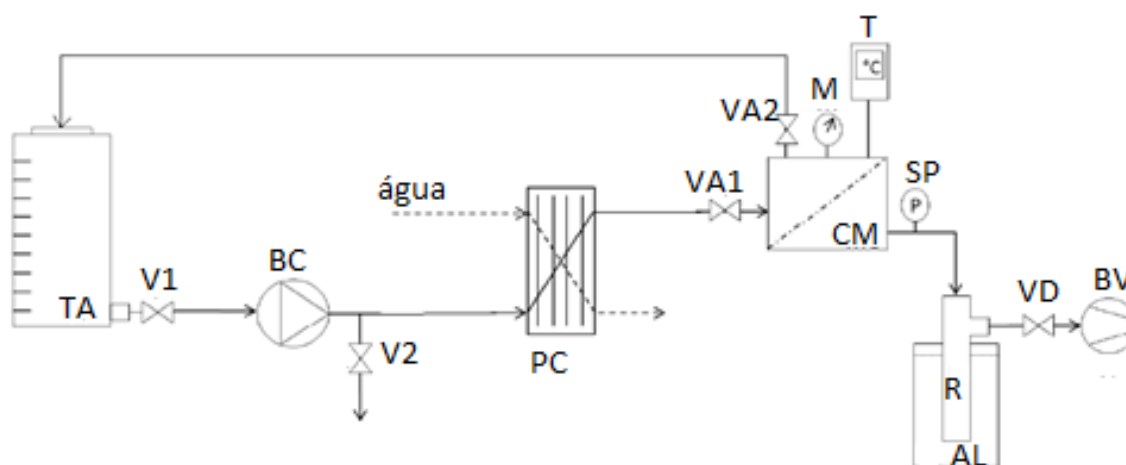


Figura 5 Representação esquemática da instalação laboratorial de pervaporação (TA, tanque de alimentação; V1 e V2, válvulas on/off; BC, bomba centrífuga; VA1 e VA2, válvulas de agulha; CM, célula da membrana; M, manómetro; T, termopar; PC, permutador de calor; SP, sensor de pressão; R, reservatório do permeado; AL, recipiente com azoto líquido; VD, válvula de diafragma; BV, bomba de vácuo). Adaptado de *Catarino, 2010*.

Na instalação laboratorial de pervaporação, o vinho do Porto (1,5 L) foi colocado no tanque de alimentação (TA) e conduzido, através de uma bomba centrífuga (BC), para o permutador de calor (PC). No permutador, o vinho circulava em contracorrente com o fluido de refrigeração para controlar a temperatura de realização do ensaio sendo garantida por um

banho termostático (*BT*) com circulação externa (Tabela 2). Saído do permutador de calor, o vinho circulou até à célula da membrana (*CM*), onde eram geradas duas correntes, o retido e o permeado. A temperatura (5, 10, 12 e 15 °C) e a pressão da corrente de alimentação (2 bar) foram controladas na célula da membrana, através de um termopar (*T*) e um manómetro (*M*), respetivamente. O retido foi conduzido novamente para o tanque de alimentação, entrando em recirculação, enquanto o permeado foi mantido, por uma bomba de vácuo (*BV*), a baixa pressão (1,5 ou 10 mbar), controlada por uma válvula de diafragma (*VD*) e medida por um sensor de pressão (*SP*). O permeado foi então recolhido num condensador (*R*) imerso em azoto líquido a -196 °C (*AL*). Posteriormente as amostras de permeado foram armazenadas em frascos de cor âmbar e conservadas a -20 °C, antes de serem analisadas. Todos os ensaios forem realizados em triplicado.

Tabela 2 Condições de operação.

Temperatura (°C)				Pressão (mbar)	
5	10	12	15	1,5	10

Antes de cada ensaio, a bomba de vácuo, foi ligada durante 30 minutos para aquecer o óleo da bomba, no modo “vácuo elevado”, e permanecia ligada, por igual período, no fim do ensaio no modo “caudal elevado”, para ser efetuada a descontaminação do óleo. A instalação usada está representada nas figuras 6 e 7.

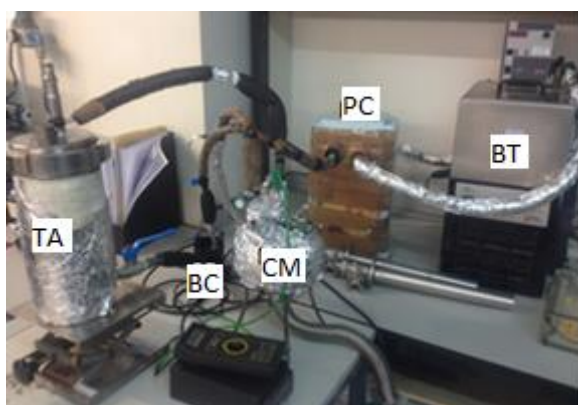


Figura 6 Representação do sistema de pervaporação utilizado no presente trabalho (TA, tanque de alimentação; BC, bomba centrífuga; CM, célula da membrana; PC, permutador de calor; BT, banho termostático).

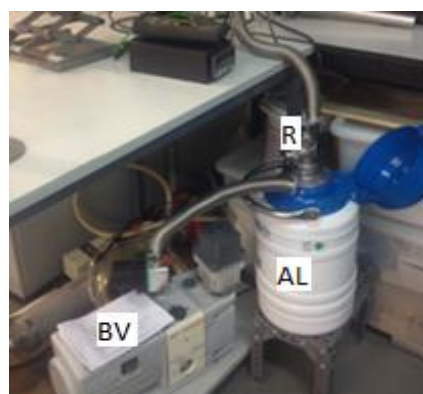
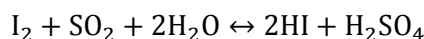


Figura 7 Recolha do permeado, representação do sistema de pervaporação utilizado no presente trabalho (R, reservatório do permeado; AL, recipiente com azoto líquido; BV, bomba de vácuo).

3.3.2 Determinação do teor de água

A determinação do teor de água foi efetuada por titulação potenciométrica, baseando-se na oxidação do dióxido de enxofre pelo iodo na presença de água (Método de *Karl-Fischer*) (Equação 3.1).



Equação 3.1

A titulação pode ser descrita pelas equações 3.2 e 3.3, onde é usado um solvente anidro (metanol) e uma base (imidazol) de modo a neutralizar os ácidos formados, deslocando o equilíbrio no sentido direto, e onde RN designa a base utilizada. A base originalmente utilizada para *Karl-Fischer* foi a piridina (Figura 8), mas dado a neutralização do ácido metilsulfuroso não ser completa, além da sua toxicidade e odor desagradável, nos reagentes utilizados (grau *Hydranal*®) foi substituída por imidazol (Figura 8) que não é tão tóxico e desloca a reação completamente para a direita.



Equação 3.2



Equação 3.3

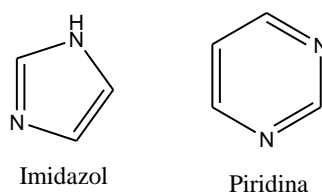


Figura 8 Estrutura molecular das bases imidazol e piridina.

Mais recentemente têm surgido reagentes à base de etanol, com a vantagem de este ser menos tóxico e oferecer pontos de extremidade mais estáveis e cinéticas mais rápidas que o metanol (Radiometer, 2007).

O titulador utilizado no presente trabalho está representado na Figura 9.



Figura 9 Titulador Automático 870 KF Titrino plus da Metrohm (1 - titulante; 2 - resíduos; 3 - solvente; 4 - suporte com agitação magnética e bomba de aspiração, e recipiente de titulação com o eletrodo (Double Pt-wire, Metrohm); 5 - unidade 870 KF Titrino plus.)

O titulante utilizado deve ser escolhido de acordo com a composição da amostra a titular. No presente trabalho utilizou-se o titulante *Composite 5K*, livre de metanol, prevendo-se a presença de aldeídos e cetonas nas amostras a analisar. Os aldeídos têm a possibilidade de reagir com o metanol formando acetais, assim como as cetonas reagem com o metanol formando cetais (Figura 10), influenciando o valor do teor de água das amostras.

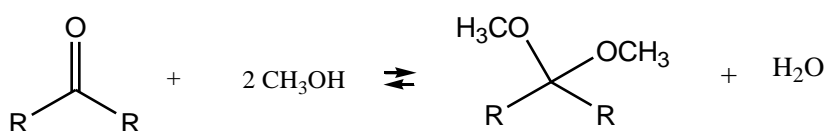


Figura 10 Formação de acetais e cetais a partir da reação do metanol com aldeídos e cetonas, libertando água como produto secundário.

O titulante foi padronizado com água ultra pura e o valor obtido, F , (5,0314 mg de $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{mL}^{-1}$ de titulante), foi calculado através da Equação 3.4.

$$F = \frac{m_0 \times \rho_0}{V_{eq}}$$

Equação 3.4

Em que m_0 representa a massa de água introduzida, ρ_0 a massa volúmica da solução utilizada para padronizar o titulante, neste caso a água ($1000 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$), e V_{eq} representa o

volume equivalente, ou seja, o volume de titulante gasto até ao ponto de equilíbrio de *Karl Fischer*.

O teor de água dos permeados foi obtido em percentagem mássica e calculado através da Equação 3.5.

$$\%_{mássica} \text{ de } H_2O = \frac{V_{eq} \times F \times \rho_0}{m_p \times DIV} \quad \text{Equação 3.5}$$

Em que m_p representa a massa de amostra introduzida e o DIV representa um fator de conversão, ajustado de acordo com as unidades de amostra introduzida.

3.3.3 Determinação do teor de álcoois superiores e ésteres

Segundo a Organização Internacional do Vinho e da Vinha (*OIV*), o método de referência para a análise de vinhos a nível da composição de álcoois superiores e ésteres, assim como para as bebidas espirituosas, aguardentes vínicas e mostos de vinho, é a cromatografia gasosa (*GC*) (*OIV*, 2001).

A determinação da composição do vinho e dos permeados relativamente aos compostos responsáveis pelo aroma foi realizada pelo *IVDP*.

3.3.4 Determinação da massa volúmica

A determinação da massa volúmica foi obtida pela medição, na balança, da massa de amostra correspondente a um determinado volume (10,00 mL) medido por uma bureta.

3.3.5 Determinação da acidez total

A acidez total do vinho é determinada pela soma dos ácidos tituláveis quando o pH do vinho atinge valor 7, por adição de uma solução alcalina padronizada (*IVDP*, 2004).

A fixação do valor de pH em 7 deveu-se a estudos sobre equilíbrios ácido-base já realizados. Devido ao fato de no vinho existirem ácidos fracos, e de modo a contemplar a totalidade das funções ácidas do vinho, poderia ser considerada a necessidade de titular até um pH bastante superior a 7. No entanto, para valores de pH superiores a 8, as características ácidas de certas substâncias (p.e. polifenóis e açúcares) já são significativas, o que não acontece a valores mais baixos de pH (*Curvelo-Garcia*, 1998).

A curva de neutralização corresponde à saturação dos ácidos fracos sem alterações nítidas de pH, devido a uma adição de base forte. A um pH de 7 é ainda notória a presença de formas livres dos ácidos orgânicos fracos. Já a um pH de 9, a neutralização destes ácidos é quase total, havendo mesmo assim algumas exceções. No entanto, para esta gama de pH, as alterações físico-químicas ocorridas levam a significativos incrementos da acidez pois, determinadas substâncias (p.e. aminoácidos e polifenóis) adquirem características ácidas que não possuíam ao pH do vinho e ocorre uma decomposição dos açúcares. Desta forma, todos estes parâmetros indicam a relatividade inerente à determinação da acidez total do vinho, de onde a escolha do valor de pH final na titulação tem um caráter convencional (*Curvelo-Garcia, 1998*).

O ácido tartárico (Figura 11) é o principal contribuinte para a acidez total do vinho, sendo a acidez total expressa em miliequivalentes por litro ou em gramas de ácido tartárico por litro (*IVDP, 2004*).

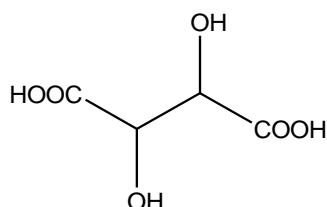


Figura 11 Estrutura molecular do ácido tartárico.

Para a determinação da acidez total por titulação potenciométrica (Figura 12), foi usada uma solução de hidrogenoftalato de potássio, $C_8H_5KO_4$, (0,02 M), para padronizar uma solução de NaOH (0,01 M).

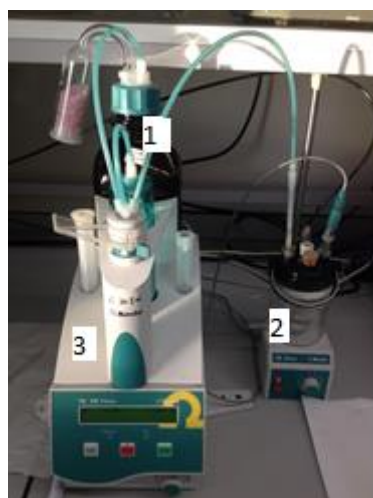


Figura 12 Titulador automático 720 SM Titrino da Metrohm (1 - titulante; 2 - suporte com agitação magnética e bomba de aspiração, e recipiente de titulação com o eletrodo; 3 - unidade 720 SM Titrino.)

A concentração efetiva da solução de NaOH foi calculada pela Equação 3.6, após obtido o volume de NaOH consumido, V_{eq} .

$$C_{NaOH} = \frac{C_{C_8H_5KO_4} \times V_{C_8H_5KO_4}}{V_{eq}} \quad \text{Equação 3.6}$$

O ensaio foi realizado em duplicado de modo a diminuir o erro associado.

A acidez total das amostras foi determinada usando 4 mL de amostra, sempre que disponível, e calculada através da Equação 3.7, com os valores obtidos de pH e V_{eq} . A análise ao vinho de alimentação foi feita por titulação potenciométrica, mas pelo método manual, sendo a sua acidez calculada pela mesma equação.

$$Acidez = \frac{C_{NaOH} \times V_{eq}}{V_{amostra}} \quad \text{Equação 3.7}$$

4 Resultados e Discussão

No processo de pervaporação, a difusão dos compostos através da membrana depende da sua concentração e, principalmente, da sua afinidade à membrana. Esta afinidade é condicionada pela natureza química da membrana, do tamanho das espécies químicas que permeiam e da sua polaridade. O polioctilmetilsiloxano (*POMS*) apresenta uma elevada afinidade aos compostos orgânicos, apolares e pouco polares, e assim um elevado coeficiente de sorção. Esta característica aliada à afinidade para moléculas menos polares, sendo que a polaridade das moléculas, de um modo geral, se relaciona com o número de átomos de oxigénio, resulta numa maior dificuldade das moléculas com massa molecular aproximada, mas mais polares, de difundirem através da membrana utilizada (10% *POMS*/PEI), isto é, menor difusividade. Após a permeação através da espessura da membrana, o composto evapora, fenómeno dependente da sua pressão de vapor, P_v , sendo recolhido em condensador imerso em azoto líquido. Assim, para moléculas com cadeias carbonadas maiores, menor polaridade, a permeação através da membrana será facilitada, isto é, esta espécie será mais concentrada na solução permeada. A evaporação de compostos com T_{eb} mais altas (maior pressão de vapor) será favorecida com o aumento da temperatura, enquanto que a temperaturas inferiores os compostos com T_{eb} mais baixas passam mais rapidamente à fase de vapor, sendo a pervaporação destes favorecida. Algumas das características dos compostos estudados e cuja concentração variou com as diferentes condições experimentais estão apresentadas na Tabela 1.

4.1. Caracterização geral do processo

O processo de pervaporação pode ser caracterizado por vários fatores, uns mais significativos do que outros. Desta forma, para as diversas condições de operação, foi analisada a variação da massa volúmica, do fluxo, da acidez total, do teor de água e de etanol, dos permeados. Sempre que possível, os valores obtidos foram comparados com os referentes ao vinho original utilizado na alimentação. Para o mesmo tempo de permeação, os permeados obtiveram diferentes massas, sendo que nalguns ensaios não foi obtido volume suficiente para poderem ser analisados todos os parâmetros.

4.1.1 Variação da massa volúmica

A massa volúmica dos permeados não variou significativamente entre os vários ensaios realizados a diferentes temperaturas de alimentação e pressões de permeados. No entanto a massa volúmica dos permeados, que apresentam uma média de $0,902 \text{ g.mL}^{-1}$, com um desvio padrão muito baixo ($0,0044$), é inferior à do vinho ($1,0102 \text{ g.mL}^{-1}$) (Figura 13).

O fato de os permeados terem uma massa volúmica inferior à do vinho estará relacionado com a sua composição à base de compostos orgânicos, maioritariamente menos densos do que a água, e à ausência de açúcares e outros compostos não extraídos no processo de pervaporação. Tais compostos não apresentarão uma grande afinidade para a membrana dado serem compostos bastantes polares.

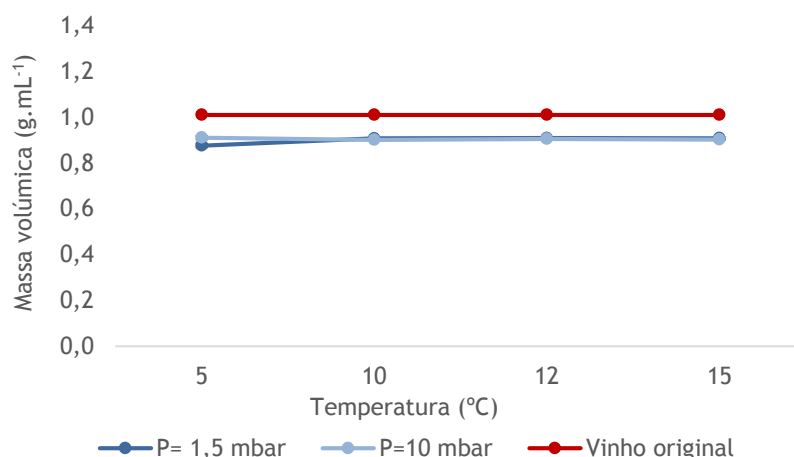


Figura 13 Massa volúmica dos permeados em função da temperatura, para as pressões de 1,5 e 10 mbar.

4.1.2 Variação do fluxo de permeado

O fluxo de permeado obtém-se pela razão entre a massa de permeado recolhida (m_p) e o produto entre a área efetiva da membrana ($A=155 \text{ cm}^2$) e o tempo de permeação (t), sendo A constante para todos os ensaios (Equação 2.5). O tempo de permeação estipulado foi de 18000 s.

O aumento da temperatura de alimentação provocou uma variação positiva no fluxo de permeado, aumentando também o fluxo de etanol e compostos de aroma (Figura 14). Por outro lado, para a mesma temperatura de alimentação, observou-se o aumento do fluxo para pressões menores de condensação do permeado. O valor máximo do fluxo de permeado foi obtido para a condição 15 °C e $1,5 \text{ mbar}$ ($10,90 \times 10^6 \text{ g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) e o mínimo para 5 °C e

10 mbar ($2,56 \times 10^6 \text{ g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$). Tal fato pode advir de, para uma determinada temperatura, ser maior a percentagem de moléculas na fase de vapor quando se opera a pressões mais baixas.

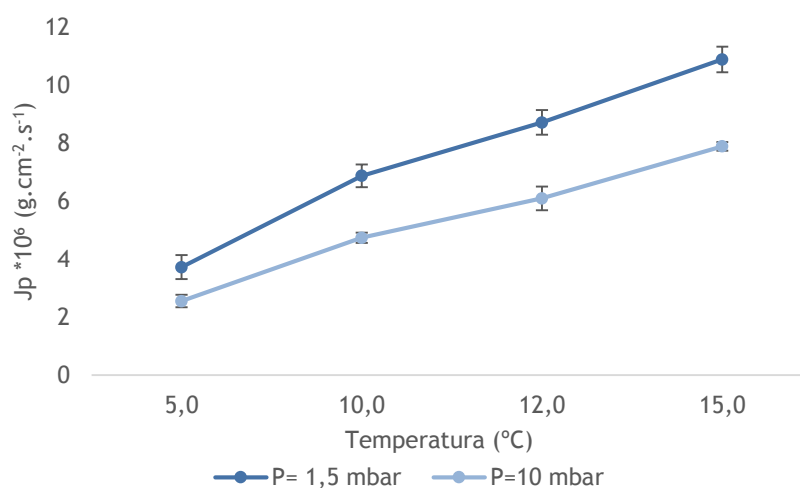


Figura 14 Fluxo de permeado em função da temperatura, para as pressões de 1,5 e 10 mbar.

4.1.3 Variação da acidez

A determinação da acidez total no vinho e, por conseguinte, nos permeados foi efetuada por titulação potenciométrica a pH=7. A acidez total dos permeados apresentou-se significativamente mais baixa que a do vinho original ($4,69 \times 10^{-2} \text{ mEq.L}^{-1}$) (Figura 15), e menor para pressões mais baixas. A acidez do vinho deve-se à presença de ácidos fracos, que podem apresentar diferentes constantes de acidez, a diferentes temperaturas, não variando todos da mesma forma e, portanto, a variação da acidez total com a temperatura não foi linear, dependendo da composição do permeado.

O valor máximo de acidez total foi obtido para a condição 10 °C e 1,5 mbar ($1,36 \times 10^{-3} \text{ mEq.L}^{-1}$), enquanto o valor mais baixo foi obtido a 5 °C e 10 mbar ($9,58 \times 10^{-4} \text{ mEq.L}^{-1}$). Não foi determinada a acidez total para a condição 5 °C e 1,5 mbar, pois o volume de amostra não foi suficiente. Devido à diferença entre os volumes de amostras usado nos vários ensaios, não tendo sido todos realizados com 4 mL, o desvio padrão dos valores apresentados foi considerável, não sendo por isso possível afirmar-se que a acidez total varia significativamente com a temperatura.

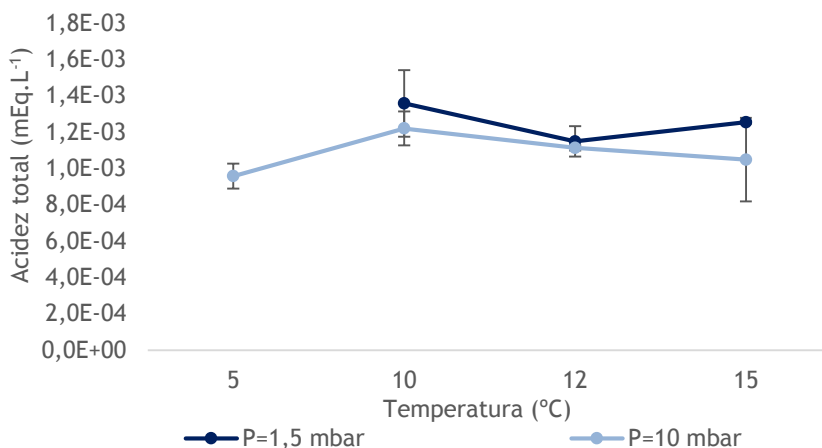


Figura 15 Acidez total dos permeados em função da temperatura, para as pressões de 1,5 e 10 mbar.

4.1.4 Variação do teor de água

A percentagem de água nos permeados apresentou valores entre 40 e 50 %, representando uma diminuição em relação ao vinho, que continha 68 % de água em massa.

A percentagem mássica de água nos permeados sofreu uma diminuição pouco considerável com o aumento da temperatura e da pressão, não sendo esta variação evidente em todos os ensaios (Figura 16). Tal situação é concordante com o fato de, para um determinado composto, a temperatura constante de trabalho, a pressão parcial desse composto aumentar com a diminuição da pressão externa, sendo assim maior a percentagem de moléculas na fase de vapor e portanto passíveis de serem recolhidas no permeado.

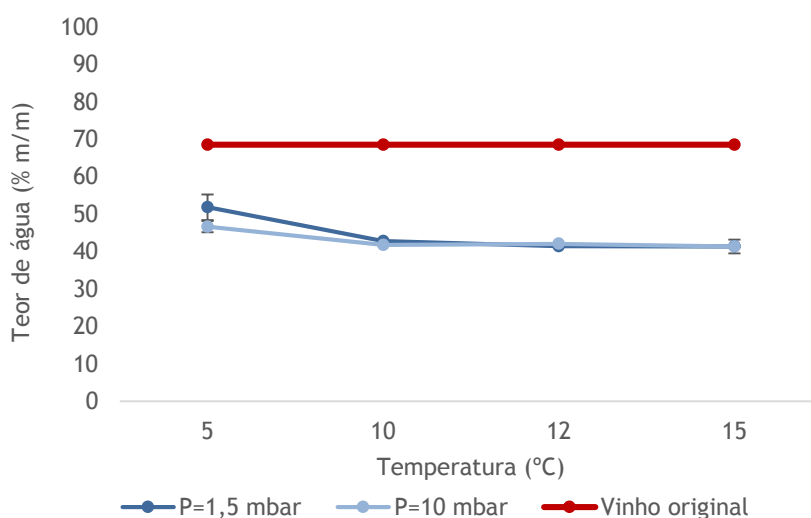


Figura 16 Teor de água nos permeados em função da temperatura, para as pressões de 1,5 e 10 mbar.

4.1.5 Variação do teor de etanol

O teor alcoométrico do vinho, medida do teor de etanol no vinho, é normalmente determinado após destilação do vinho e engloba todas as substâncias que são co-distiladas com o etanol, nomeadamente os álcoois superiores. Dado se pretender avaliar o efeito das condições experimentais no teor de etanol dos permeados, a sua determinação foi efetuada por cromatografia gasosa simultaneamente com a determinação dos álcoois, no IVDP. Em determinadas amostras de permeado a determinação alcoométrica foi efetuada por densimetria por tubo vibrante, tendo uma das amostras sido analisada pelos dois métodos.

Apesar do teor de etanol ser usualmente expresso em percentagem volúmica (%v/v), para uma melhor comparação com o teor de água foi convertido para percentagem mássica. O comportamento do etanol foi inverso ao da água, havendo um aumento bastante significativo do teor de etanol nos permeados, com um valor médio de 57,0 % (m/m), em relação ao vinho original com 15,6 % (m/m). Tal comportamento já seria de esperar, dado a molécula de etanol ter mais afinidade para a membrana utilizada (POMS/PEI). O etanol é um composto menos polar do que a água e simultaneamente tem menor temperatura de ebulição, correlacionada com maior pressão de vapor. Estes dois fatores controlam a transferência de massa de um determinado composto do vinho para o permeado. A variação do teor de etanol com o aumento da pressão e da temperatura não é significativa, no entanto foi apenas efetuada uma determinação para cada condição de operação.

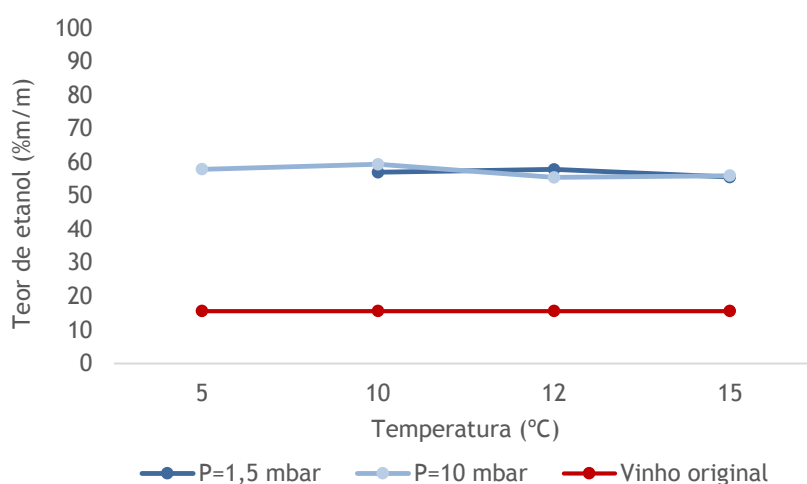


Figura 17 Teor de etanol em função da temperatura, para as pressões de 1,5 e 10 mbar.

4.2. Caracterização da variação do perfil aromático

O vinho apresenta uma composição complexa, integrando compostos de várias famílias de grupos funcionais, sendo os álcoois, ésteres e aldeídos os principais responsáveis pelo aroma. A análise ao perfil aromático do vinho e permeados foi efetuada por cromatografia gasosa, obtendo-se as concentrações dos vários compostos. A concentração global de aromas no vinho foi de cerca de 865 mg.L^{-1} , dos quais cerca de 83,7 % são relativos aos álcoois superiores, 12,0 % aos ésteres e apenas 4,3 % aos aldeídos (Figura 18). Nos permeados, a concentração global de aroma foi bastante superior, variando entre cerca de 5430 e 6160 mg.L^{-1} . Neste caso, a percentagem de álcoois superiores variou entre 81,9 e 79,4 %, os ésteres entre 16,0 e 18,9 % e os aldeídos entre 2,2 e 1,7 % (Figura 19).

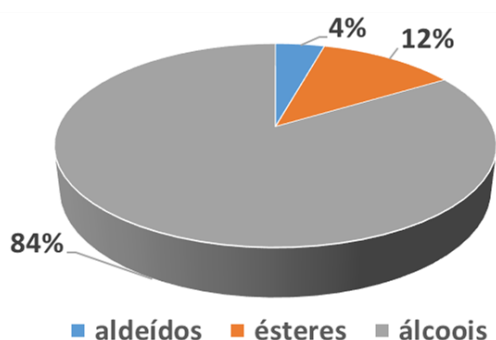


Figura 18 Composição, em percentagem, do perfil aromático do vinho.

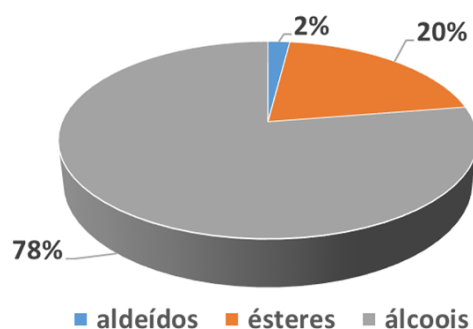


Figura 19 Composição média, em percentagem, do perfil aromático dos permeados.

Quanto ao perfil aromático dos permeados, foi analisada a contribuição de cada composto identificado, dentro cada grupo funcional de compostos aromáticos, estando representado na Figura 20 a composição do permeado com maior concentração de aromas. Pode verificar-se que os compostos que mais contribuem para a caracterização do perfil aromático dos permeados dentro de cada grupo funcional são: o 3-metil-1-butanol, o acetato de etilo e o etanal.

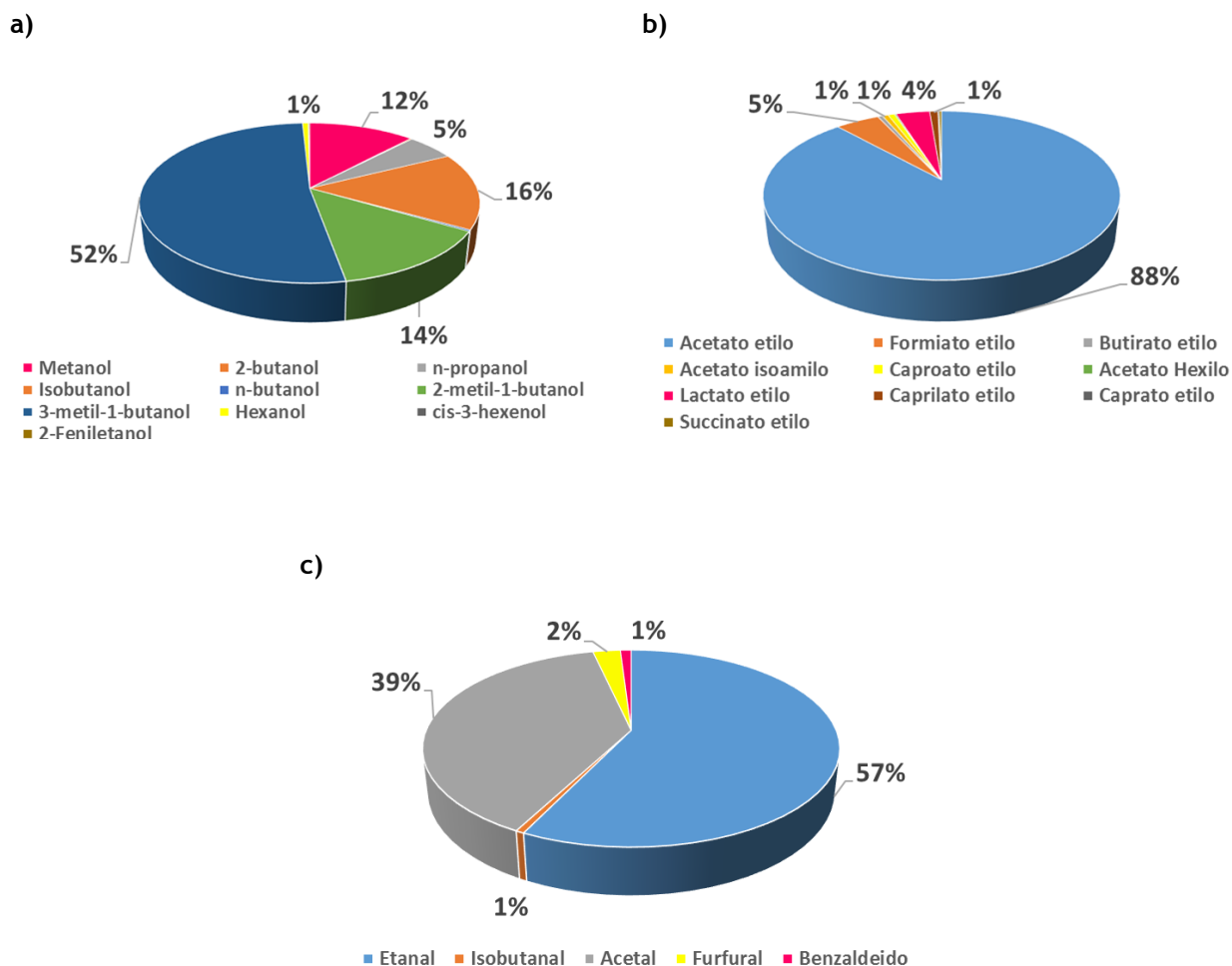


Figura 20 Contribuição de cada composto, em porcentagem, para o perfil aromático do permeado de maior concentração de aromas: a) álcoois; b) ésteres e c) aldeídos e acetal

No entanto, para analisar a variação do perfil aromático com as diferentes condições do processo de pervaporação, foi necessário ter em consideração os diferentes volumes obtidos para os permeados, assim como os diferentes fluxos e teores de água e etanol. Desta forma, o perfil aromático foi analisado em termos de fatores de enriquecimento e seletividade.

4.2.1 Fator de enriquecimento

O fator de enriquecimento (β) relaciona a concentração de um composto no permeado com a sua concentração na alimentação. Este fator varia consoante a variação da temperatura de alimentação, T_a , e pressão de permeado, P_p , devido às diferentes características dos vários compostos. Desta forma, além de uma análise entre os vários grupos funcionais, deve ser feita uma análise aos vários compostos de cada grupo. Dentro de cada grupo funcional as temperaturas de ebulição, T_{eb} , podem variar mais de cem graus (Tabela 1), assim como as estruturas podem ser bastante diferentes (figuras 1, 2 e 3). Para compostos com a mesma

massa molecular verifica-se que os aldeídos são mais voláteis que os ésteres correspondentes, e mais apolares, os quais são mais voláteis e mais apolares que os álcoois correspondentes.

O fator de concentração, dentro da mesma família de compostos (figuras 21, 22, 23 e 24), aumentou para compostos com maior afinidade para a membrana, isto é de maior cadeia carbonada, como é o caso do metanol (C_1) e hexanol (C_6) (figuras 23 e 24), o que está de acordo com as características da membrana utilizada já referidas. Por outro lado, para compostos de diferentes famílias, o fator de enriquecimento é superior para os compostos mais apolares, como por exemplo, para o formiato de etilo em comparação com os álcoois C_4 (n-butanol e isobutanol), para os quais os fatores de enriquecimento são, em algumas condições, cerca de quatro vezes inferior (figuras 21, 23 e 24).

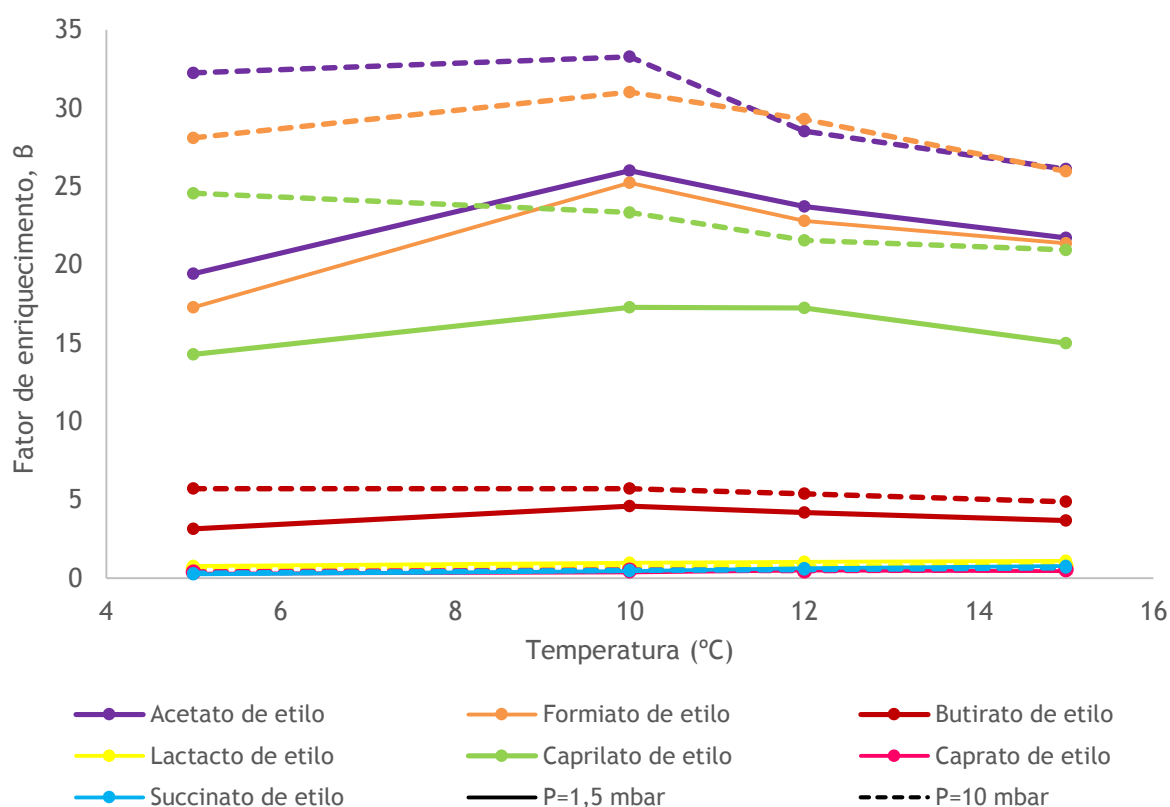


Figura 21 Fator de enriquecimento dos ésteres, em função da temperatura, para as pressões de 1,5 e 10 mbar.

Nos compostos do grupo dos ésteres observou-se uma menor recuperação destes aromas a pressões mais baixas de recolha de permeado (1,5 mbar), o fator de enriquecimento é menor, do que a pressões mais altas (10 mbar), pois são compostos mais apolares, com temperaturas de ebulição mais elevadas, maiores pressões de vapor. Os ésteres, que apresentaram menor B foram o succinato de etilo (um diéster), o lactato de etilo (éster com grupo hidroxilo livre) e

o caprato de etilo (C_{12}), sendo, assim, moléculas de maiores dimensões ou moléculas mais polares (Figura 2), com cadeias carbonadas grandes e elevadas T_{eb} (Tabela 1). Por outro lado, os ésteres com T_{eb} mais baixas apresentam maior β , como o acetato de etilo e o formiato de etilo.

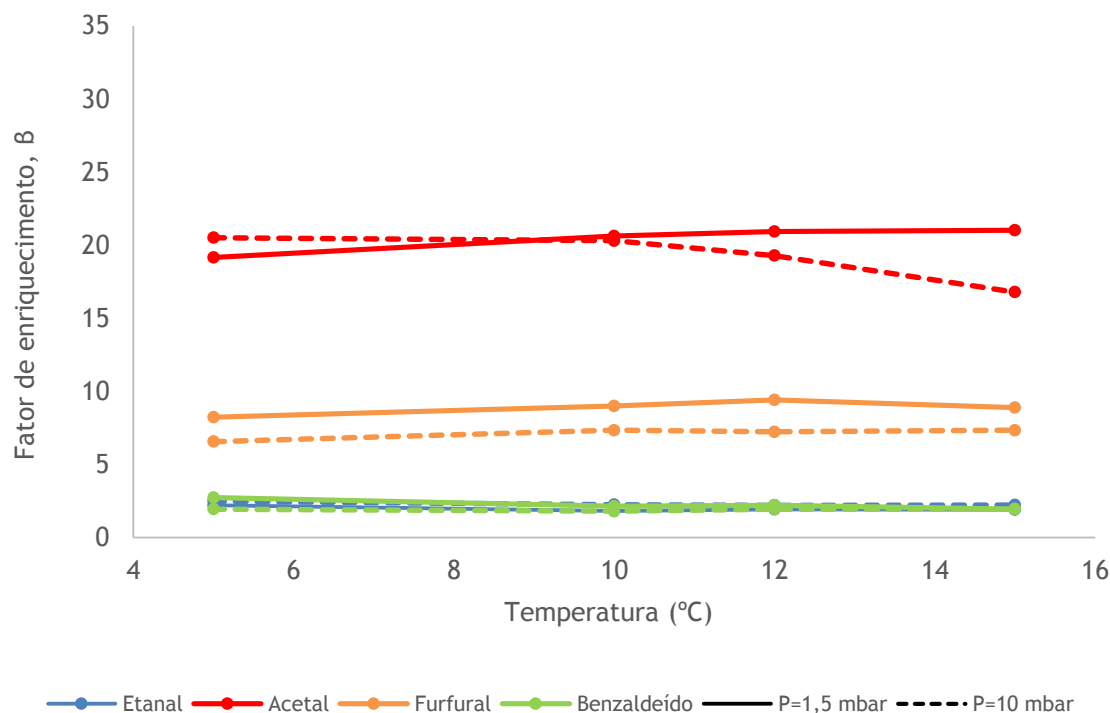


Figura 22 Fator de enriquecimento dos aldeídos e acetal, em função da temperatura, para as pressões de 1,5 e 10 mbar.

Os valores de β de alguns compostos, referentes aos ensaios efetuados a temperaturas mais baixas, podem ter sido condicionados por um volume insuficiente de amostra, explicando assim algumas disparidades verificadas nas figuras 21, 22, 23 e 24. Um exemplo é a diferença de fatores entre o formiato de etilo e o acetato de etilo, com estruturas semelhantes, diferindo a cadeia carbonada apenas em um átomo de carbono (Figura 2). Seria de esperar que β fosse muito semelhante, o que não se verifica para as temperaturas inferiores, ao contrário das restantes condições (Figura 21). Tendo em conta que os ensaios foram realizados em triplicado, de forma a diminuir erros associados, este fato pode ser justificado por um coeficiente de variação, C_v , mais alto nas referidas condições, 37 % para o formiato e 17 % para o acetato, em oposição aos 5 % das restantes condições.

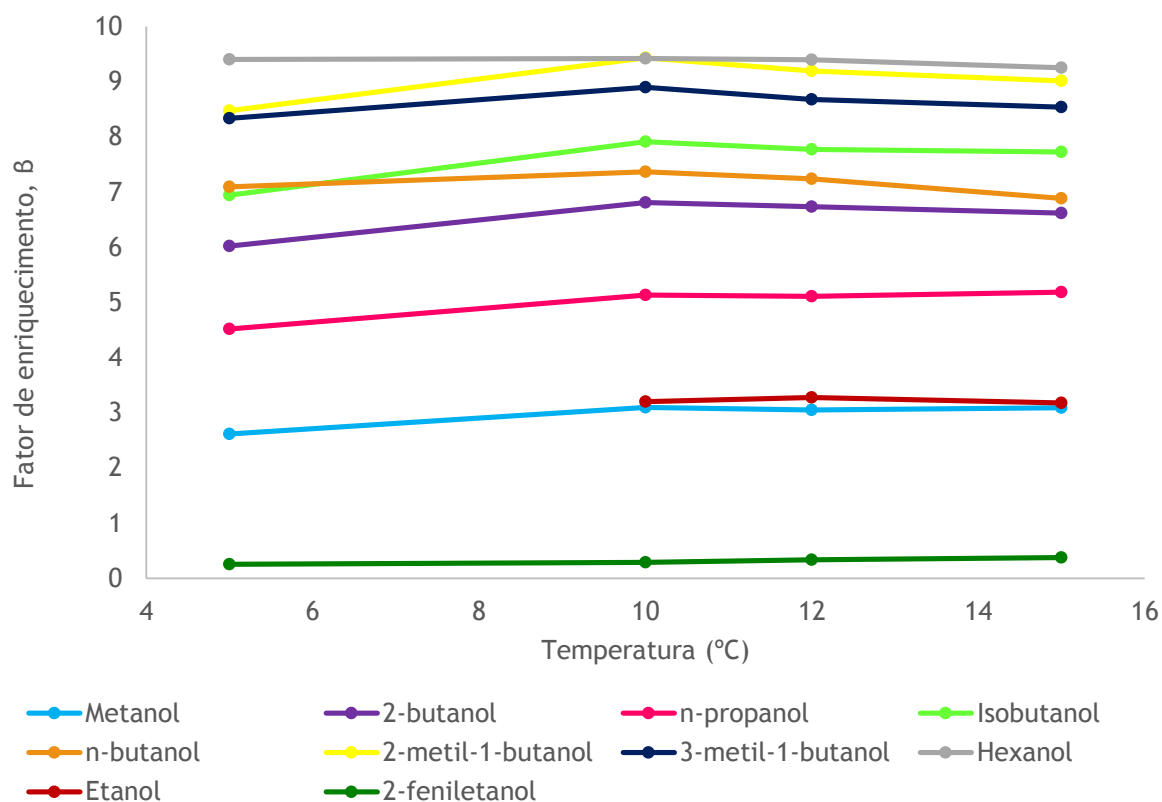


Figura 23 Fator de enriquecimento dos álcoois, em função da temperatura, para a pressão de 1,5 mbar.

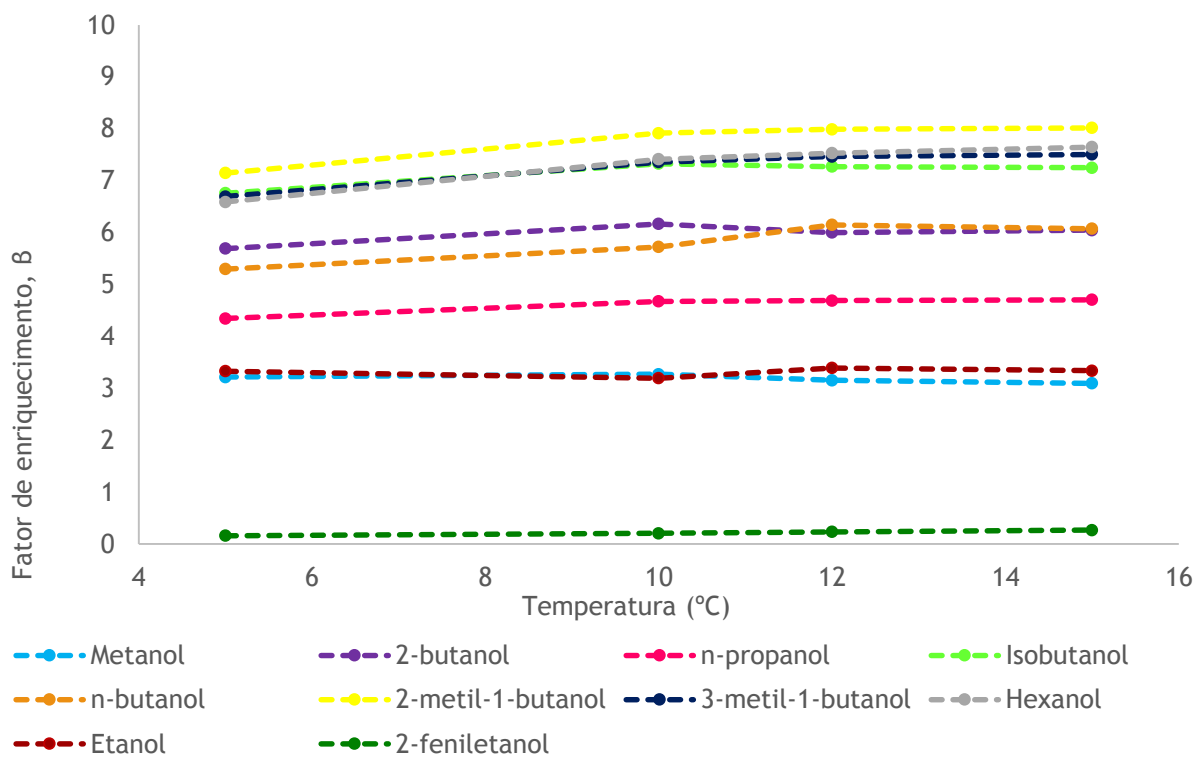


Figura 24 Fator de enriquecimento dos álcoois, em função da temperatura, para a pressão de 10 mbar.

Relativamente aos compostos do grupo dos aldeídos, o benzaldeído e o furfural, tal como seria de esperar pela estrutura (Figura 3), apresentaram um fator de enriquecimento baixo, que diminui com o aumento de pressão (Figura 22). Apesar da possível maior polaridade, o furfural apresenta também uma T_{eb} mais baixa e um menor peso molecular. Por outro lado, o etanal deveria apresentar um valor mais elevado para o fator de enriquecimento, o que não se verifica. A sua T_{eb} é muito baixa, cerca de 20 °C, o que pode levar a perdas bastante significativas ao longo de todo o processo de obtenção dos permeados e análise. O fato de o etanal apresentar um fator de enriquecimento baixo e o acetal um valor elevado, pode ser justificado pela reação de formação do acetal (Figura 25), em que o etanal é consumido ao reagir com o etanol formando acetal, o que poderá também ocorrer com os restantes aldeídos. Assim, a concentração de acetal nos permeados poderá aumentar por reações dentro do próprio permeado, explicando também a variação do β do acetal a diferentes temperaturas.

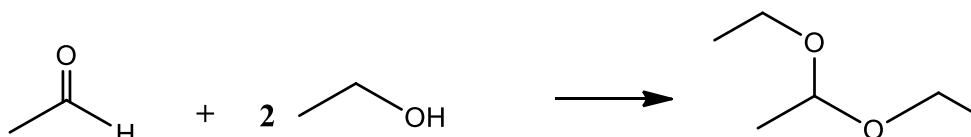


Figura 25 Formação do acetal a partir da reação do etanol com duas moléculas de etanal.

No caso dos compostos do grupo dos álcoois, quanto maior a cadeia carbonada maior a sua flexibilidade para permearem através da membrana. Para este grupo funcional, o aumento da pressão provocou a diminuição do fator de enriquecimento, havendo maior proximidade de β entre os compostos a 1,5 mbar. Como os álcoois estão representados por um maior número os resultados foram separados para as diferentes pressões de permeado (figuras 23 e 24). Com o aumento da temperatura de alimentação não se observou uma variação significativa nos fatores de enriquecimento dos vários álcoois.

O 2-feniletanol é o álcool com maior T_{eb} (220 °C) e estrutura mais complexa, a única com anel benzénico, apresentando o menor fator de enriquecimento. O etanol e o metanol apresentam fatores de enriquecimento muito próximos, como seria de esperar. Entre os restantes, verifica-se então que o β aumenta à medida que os compostos apresentam mais átomos de carbono, sendo este fato mais visível a pressões mais baixas. Entre os valores mais elevados de β encontram-se os álcoois mais pesados (C_6 e C_5) e, dentro dos álcoois C_5 , o álcool amílico (2-metil-1-butanol) apresentou um valor superior relativamente ao isoamílico (3-metil-1-butanol).

Alguns compostos foram detetados nos permeados, apesar de não terem sido detetados no vinho devido, provavelmente, à sua presença em concentrações muito baixas no vinho. Quanto aos compostos isobutanol, acetato de isoamilo, caproato de etilo, acetato de hexilo e *cis*-3-hexenol, embora não estejam representados, respetivamente, nas figuras 21, 22, 23 e 24, tentou-se analisar o seu comportamento para a mesma variação de pressão e temperatura. Mesmo não tendo sido quantificados no vinho, pelo fato de as suas concentrações estarem abaixo dos respetivos limites de quantificação, considerou-se o valor limite de quantificação como a concentração máxima presente no vinho. Os coeficientes de enriquecimento calculados para estes compostos permitiram observar um comportamento semelhante aos restantes compostos de cada grupo funcional.

Assim, para o isobutanol (C_4), o fator de enriquecimento estaria entre 0,92 e 1,50. No entanto, dada a sua concentração real ser inferior ao limite de quantificação, será de esperar um valor mais elevado (Figura 22). Quanto aos compostos acetato de isoamilo (C_7), caproato de etilo (C_8) e acetato de hexilo (C_8), foi observada uma tendência idêntica aos outros ésteres, pela análise da concentração em função da temperatura e pressão. Os fatores de enriquecimento calculados apresentariam valores de 2,01 a 3,68, 2,78 a 4,83 e 1,43 a 2,27, respetivamente. Observando estes valores e, comparando com os restantes ésteres, foi possível observar que estavam próximos entre si. Para as suas concentrações reais, espera-se que os fatores de enriquecimento se situem entre o butirato de etilo (C_6) e o caprilato de etilo (C_{10}) (Figura 21). Em comparação com a generalidade dos álcoois, a concentração do *cis*-3-hexenol (C_6) deverá seguir o mesmo comportamento em função das variáveis de processo e, calculando o seu fator de enriquecimento, verifica-se que deveria variar num intervalo de 1,67 a 2,93. Esperando uma concentração real bastante abaixo deste limite, o fator de enriquecimento deveria ser semelhante ao do hexanol (C_6).

O álcool alílico também não foi quantificado no vinho, no entanto a sua concentração nos permeados situa-se igualmente abaixo do limite de quantificação e, desta forma não foi possível prever o seu comportamento.

4.2.2 Seletividade

Tal como para o fator de enriquecimento, a seletividade varia com a variação da temperatura de alimentação, T_a , e pressão de permeado, P_p , devido também às diferentes características dos vários compostos.

A seletividade (α) da membrana a cada composto (i) foi expressa relativamente ao etanol (Et), $\alpha_{i/Et}$, dado ser este o maior componente do extrato de aroma obtido. Em análise aos resultados obtidos verificou-se que a seletividade dos álcoois superiores relativamente ao

etanol (Tabela 3) aumenta com o aumento da T_a bem como com a diminuição da P_p , enquanto nos ésteres (Tabela 4)) e dos aldeídos (Tabela 5) o comportamento observado é o inverso.

Tabela 3 Seletividade dos álcoois superiores relativamente ao etanol.

P (mbar)	T (°C)	$\alpha_{\text{Metanol/Et}}$	$\alpha_{\text{2-butanol/Et}}$	$\alpha_{\text{n-propanol/Et}}$	$\alpha_{\text{Isobutanol/Et}}$	$\alpha_{\text{n-butanol/Et}}$	$\alpha_{\text{2-metil-1-butanol/Et}}$	$\alpha_{\text{3-metil-1-butanol/Et}}$	$\alpha_{\text{Hexanol/Et}}$	$\alpha_{\text{2-Feniletanol/Et}}$
1,5	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	10	$9,46 \times 10^{-1}$	2,08	1,57	2,42	2,25	2,88	2,72	$8,63 \times 10^{-3}$	$2,68 \times 10^{-4}$
	12	$9,16 \times 10^{-1}$	2,02	1,54	2,34	2,17	2,76	2,61	$8,42 \times 10^{-3}$	$3,00 \times 10^{-4}$
	15	$9,68 \times 10^{-1}$	2,07	1,62	2,42	2,16	2,82	2,67	$8,69 \times 10^{-3}$	$3,56 \times 10^{-4}$
10	5	$9,64 \times 10^{-1}$	1,70	1,30	2,03	1,59	2,14	2,01	$5,92 \times 10^{-3}$	$1,44 \times 10^{-4}$
	10	$9,64 \times 10^{-1}$	1,82	1,38	2,16	1,69	2,33	2,17	$6,55 \times 10^{-3}$	$1,83 \times 10^{-4}$
	12	$9,92 \times 10^{-1}$	1,89	1,48	2,29	1,93	2,51	2,35	$7,10 \times 10^{-3}$	$2,20 \times 10^{-4}$
	15	$9,67 \times 10^{-1}$	1,89	1,47	2,27	1,90	2,51	2,35	$7,17 \times 10^{-3}$	$2,50 \times 10^{-4}$

Legenda: Et - Etanol; (-) - não foi determinado

Tabela 4 Seletividade dos ésteres relativamente ao etanol.

P (mbar)	T (°C)	$\alpha_{\text{Acetato de etilo/Et}}$	$\alpha_{\text{Formiato de etilo/Et}}$	$\alpha_{\text{Butirato de etilo/Et}}$	$\alpha_{\text{Lactato de etilo/Et}}$	$\alpha_{\text{Caprilato de etilo/Et}}$	$\alpha_{\text{Caprato de etilo/Et}}$	$\alpha_{\text{Succinato de etilo/Et}}$
1,5	5	-	-	-	-	-	-	-
	10	7,95	$2,31 \times 10^{-2}$	$4,21 \times 10^{-3}$	$9,01 \times 10^{-4}$	$1,58 \times 10^{-2}$	$3,43 \times 10^{-4}$	$4,13 \times 10^{-4}$
	12	7,12	$2,13 \times 10^{-2}$	$3,79 \times 10^{-3}$	$9,39 \times 10^{-4}$	$1,54 \times 10^{-2}$	$4,40 \times 10^{-4}$	$5,70 \times 10^{-4}$
	15	6,80	$1,43 \times 10^{-2}$	$2,62 \times 10^{-3}$	$1,02 \times 10^{-3}$	$1,41 \times 10^{-2}$	$2,27 \times 10^{-4}$	$7,36 \times 10^{-4}$
10	5	9,66	$2,52 \times 10^{-2}$	$5,14 \times 10^{-3}$	$5,56 \times 10^{-4}$	$2,21 \times 10^{-2}$	$3,51 \times 10^{-4}$	$2,78 \times 10^{-4}$
	10	9,81	$2,74 \times 10^{-2}$	$5,06 \times 10^{-3}$	$6,34 \times 10^{-4}$	$2,06 \times 10^{-2}$	$4,53 \times 10^{-4}$	$4,42 \times 10^{-4}$
	12	8,97	$2,76 \times 10^{-2}$	$5,08 \times 10^{-3}$	$7,24 \times 10^{-4}$	$2,03 \times 10^{-2}$	$4,45 \times 10^{-4}$	$5,18 \times 10^{-4}$
	15	8,16	$2,43 \times 10^{-2}$	$4,57 \times 10^{-3}$	$7,54 \times 10^{-4}$	$1,96 \times 10^{-2}$	$5,11 \times 10^{-4}$	$6,30 \times 10^{-4}$

Legenda: Et - Etanol; (-) - não foi determinado

Tabela 5 Seletividade dos aldeídos e acetal relativamente ao etanol.

P (mbar)	T (°C)	$\alpha_{\text{Etanal/Et}}$	$\alpha_{\text{Furfural/Et}}$	$\alpha_{\text{Benzaldeído/Et}}$	$\alpha_{\text{Acetal/Et}}$
1,5	5	-	-	-	-
	10	$5,51 \times 10^{-1}$	$8,25 \times 10^{-3}$	$1,95 \times 10^{-3}$	$1,89 \times 10^{-2}$
	12	$5,76 \times 10^{-1}$	$8,31 \times 10^{-3}$	$1,98 \times 10^{-3}$	$2,03 \times 10^{-2}$
	15	$5,94 \times 10^{-1}$	$8,34 \times 10^{-3}$	$1,81 \times 10^{-3}$	$1,97 \times 10^{-2}$
10	5	$7,46 \times 10^{-1}$	$5,89 \times 10^{-3}$	$1,74 \times 10^{-3}$	$1,84 \times 10^{-2}$
	10	$6,61 \times 10^{-1}$	$6,49 \times 10^{-3}$	$1,59 \times 10^{-3}$	$1,80 \times 10^{-2}$
	12	$6,93 \times 10^{-1}$	$6,81 \times 10^{-3}$	$1,82 \times 10^{-3}$	$1,82 \times 10^{-2}$
	15	$6,96 \times 10^{-1}$	$6,88 \times 10^{-3}$	$1,81 \times 10^{-3}$	$1,57 \times 10^{-2}$

Legenda: Et - Etanol; (-) - não foi determinado

As seletividades correspondentes ao ensaio a 5 °C e 1,5 mbar não foram calculadas, nas tabelas 3, 4 e 5, devido a não ter sido determinado o teor de etanol nessas condições, tal como já foi referido.

5 Conclusões

O principal objetivo deste trabalho foi a extração de aromas do vinho do Porto pelo processo de pervaporação, variando as condições de operação e avaliando o seu efeito no permeado recolhido.

Os principais compostos responsáveis pelo aroma do vinho do Porto são os álcoois, os ésteres e os aldeídos. Cada grupo funcional apresenta diferentes características a nível de estruturas moleculares, temperaturas de ebulição e massas moleculares, diferindo também dentro de cada grupo.

Nos ensaios realizados variou-se a temperatura de alimentação entre 5, 10, 12 e 15 °C, e a pressão de permeado entre 1,5 e 10 mbar. As quantidades obtidas de permeado foram bastante baixas em algumas condições, não permitindo a caracterização completa desse permeado.

Para a caracterização pormenorizada do processo de pervaporação foram determinados vários parâmetros: massa volúmica, fluxo de permeado, teor de água, acidez total e teor de etanol. Verificou-se que a massa volúmica dos permeados ($0,902 \text{ g.mL}^{-1}$) diminuiu em relação à do vinho ($1,0102 \text{ g.mL}^{-1}$), mas manteve-se sensivelmente constante entre os vários permeados. Já o fluxo de permeado aumentou linearmente no intervalo de temperaturas estudadas, de $2,56 \times 10^6$ para $10,90 \times 10^6 \text{ g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, atingindo valores superiores para pressões mais baixas. O teor de água dos permeados (40 a 50 % m/m) diminuiu em relação ao do vinho (68 %), enquanto o teor de etanol aumentou, de 16 para 57 % (m/m), mantendo-se ambos constantes para as várias condições. Quanto à acidez total, o vinho revelou-se bastante mais ácido ($4,7 \times 10^{-2} \text{ mEq.L}^{-1}$) que os extratos de aroma obtidos ($1,36 \times 10^{-3} \text{ mEq.L}^{-1}$), tendo a acidez total aumentado para pressões de permeado menores.

Foi também estudada a seletividade do processo para os vários compostos de aroma e o fator de enriquecimento em relação ao vinho de alimentação. A temperatura de alimentação, T_a , teve uma influência positiva na seletividade dos álcoois superiores e um efeito negativo na seletividade dos ésteres e aldeídos. Por outro lado, a pressão do permeado, P_p , influenciou negativamente a seletividade dos álcoois superiores e resultou num efeito positivo na seletividade dos ésteres e aldeídos.

Assim, foi possível concluir que com o aumento da pressão do permeado diminuiu o fluxo, assim como o fator de enriquecimento dos álcoois, apesar de aumentar o fator de

enriquecimento dos ésteres. Como o teor de etanol se mantém, sensivelmente, constante ao longo dos vários ensaios, o mais interessante, sob o ponto de vista de obtenção de aromas do vinho, será utilizar pressões mais elevadas, considerando que os ésteres conferem um aroma mais agradável do que os álcoois.

6 Avaliação do Trabalho Realizado

6.1 Objetivos Realizados

O objetivo deste trabalho consistiu em obter extratos de aroma, pelo processo de pervaporação. Pretendia-se também analisar os permeados obtidos quanto à sua composição e, se possível, compará-la com a composição do vinho original. Não só foi concluído o processo de extração, como foi realizada uma análise bastante completa das composições, considerando-se, portanto, que os objetivos do trabalho foram cumpridos.

6.2 Limitações e Trabalho Futuro

Para a realização deste trabalho foi utilizado um vinho comercializado e, como tal, não foi possível obter o vinho necessário para todo o processo de pervaporação ao mesmo tempo. Apesar de este não ser um impedimento para o trabalho, tornou-se praticamente impossível garantir que todo o vinho utilizado pertencesse ao mesmo lote e, portanto, que tivesse inequivocamente a mesma composição.

Quanto à caracterização das amostras, foi necessário implementar métodos de análise em equipamentos que não estavam em condições de utilização e, por isso, despendeu-se algum tempo com a sua viabilização.

Quanto à escolha das condições de operação, algumas verificaram-se menos adequadas para obtenção de amostra suficiente para a caracterização, remetendo assim para um objetivo de um trabalho futuro, uma gama de temperaturas e pressões mais alargada, de modo a obter uma maior diversidade de resultados obtidos.

Ainda relativamente a trabalho futuro, para otimizar os resultados deve ser feito um planeamento e ter em conta as condições em que se realiza o trabalho, como analisar as condições das rolhas das garrafas de vinho do Porto; assegurar, tal como já foi referido, que o vinho pertença ao mesmo lote e homogeneizar, se possível, a totalidade do vinho de alimentação. Um importante objetivo futuro seria a redução do teor de água e do teor alcoólico dos permeados obtidos, de forma a obter um produto mais concentrado em aromas. Seria ainda interessante, com base nos resultados obtidos laboratorialmente, extrapolar o dimensionamento da área da membrana para uma instalação industrial. Por fim, seria igualmente interessante a realização de uma análise sensorial aos permeados obtidos.

6.3 Apreciação final

A realização deste projeto permitiu uma aprendizagem em relação ao processo de pervaporação, assim como aos métodos de titulação potenciométrica. Apesar das dificuldades encontradas ao longo do trabalho, o processamento dos dados e a análise dos resultados revelou-se bastante interessante. Devido à existência de vários aspetos a considerar num trabalho futuro, este foi um significativo passo numa área ainda pouco estudada, a obtenção de aromas a partir do vinho do Porto.

Referências

- Alpuim, J. P., Galvão, M. P., 1997. Aprendendo a química do vinho: A química da cerveja. *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*.
- Aroujalian, A., Raisi, A., 2007. Recovery of volatile aroma components from orange juice by pervaporation. *Journal of Membrane Science*, Volume 303, pp. 154-161.
- Baker, R. W., 2004. *Membrane Technology and Application*. 2ª ed. West Sussex: Wiley.
- Bakker, J. & Clark, R. J., 2012. *Wine: Flavour Chemistry*. 2ª ed. West Sussex: Wiley-Blackwell.
- Börjesson, J., Karlsson, H. O. E., Trägårdh, G., 1996. Pervaporation of a model apple juice aroma solution: comparison of membrane performance. *Journal of Membrane Science*, Volume 119, pp. 229-239.
- Brazinha, C., Crespo, J., 2009. Aroma recovery from hydro alcoholic solutions by organophilic pervaporation: modelling of fractionary by condensation. *Journal of Membrane Science*, Volume 341, pp. 109-132.
- Câmara, J. S., Herbert, P., Marques, J. C., Alves, M. A., 2004. Varietal flavour compounds of four grape varieties producing Madeira wines. *Analytica Chimica Acta*, Volume 513, p. 203-207.
- Cassano, A., Drioli, E., 2014. *Integrated Membrane Operations: in the Food Production*. Itália: De Gruyter.
- Catarino, M., 2010. *Production of non-alcoholic beer with reincorporation of original aroma compounds*. Ph. D Thesis. Universidade do Porto: Portugal.
- Catarino, M., Ferreira, A., Mendes, A., 2009. Study and optimization of aroma recovery from beer by pervaporation. *Journal of Membrane Science*, Volume 341, pp. 51-59.
- Catarino, M., Mendes, A., 2011. Non-alcoholic beer - A new industrial process. *Separation and Purification Technology*, Volume 79, pp. 342-351.
- Catarino, M., Mendes, A., Madeira, L. M., Ferreira, A., 2007. Alcohol removal from beer by reverse osmosis. *Separation and Science Technology*, Volume 42, pp. 3011-3027.
- Curvelo-Garcia, A., 1998. *Controlo de Qualidade dos Vinhos - Química Enológica: Métodos analíticos*. Lisboa: Pentaedro Publicidade e Artes Gráficas, Lda.
- del Olmo, A., Blanco, C. A., Palácio, L., Prádanos, P., Hernández, A. , 2012. Setting up of a method of pervaporation for improving alcohol-free beer. *Euromembrane*, pp. 23-27.

- Ferreira, M. A. F., 2010. *Desenvolvimento de um novo aroma para chocolates de elevado valor comercial*. Tese de Mestrado. Universidade do Porto: Portugal.
- Garcia, V., Diban, N., Gorri, D., Keiski, R., Urtiaga, A., Ortiz, I. , 2008. Separation and concentration of bilberry impact aroma compound from dilute model solution by pervaporation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Volume 83, pp. 973-982.
- IVDP, 2004. *Instituto do Vinho do Porto e do Douro*, <http://www.ivdp.pt/>. [Acedido em outubro 2014].
- Jackson, R. S., 2011. *Advances in Food and Nutrition Research: Speciality Wines*. Londres: Academic Press.
- Jiraratananon, R., Sampranpiboon, P., Uttapap, D., Huang, R. Y. M., 2002. Pervaporation, separation and mass transport of ethylbutanoate solution by polyether block amide (PEBA) membranes. *Journal of Membrane Science*, Volume 210, pp. 389-409.
- Karlsson, H. O. E., Loureiro, S., Trägårdh, G., 1995. Aroma compound recovery with pervaporation - temperatures effects during pervaporation of a Muscat wine. *Journal of Food Engineering*, Volume 26, pp. 177-191.
- Karlsson, H. O. E., Trägårdh, G., 1996. Applications of pervaporation in food processing. *Trends in Food Science and Technology*, Volume 7, pp. 78-83.
- Karlsson, H. O. E., Trägårdh, G., 1997. Aroma recovery during beverage processing. *Journal of Food Engineering*, Volume 34, pp. 159-178.
- Labanda, J., Vichi, S., Llorens, J., Tamames, E. L., 2009. Membrane separation technology for the reduction of alcoholic degree of a white model wine. *Food Science and Technology*, Volume 42, pp. 1390-1395.
- Lipnizki, F., Olsson, J., Trägårdh, G., 2002. Scale-up of pervaporation for the recovery of natural aroma compounds in the food industry. Part 1: Simulation and Performance. *Journal of Food Engineering*, Volume 54, pp. 183-195.
- Metrohm, 2013. *Manual do titular 870 KF Titrino plus*. Suíça.
- Mulder, M., 2000. *Basic Principles of Membrane Technology*. 2^a ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- OIV, 2001. *Organização Internacional do Vinho e da Vinha - OIV*, <http://www.oiv.int/oiv/info/enmethodesanalyses>. [Acedido em janeiro 2015].
- Pereira, C. C., Rufino, J. R. M., Habert, A. C., Nobrega, R., Cabral, L. M. C., Borges, C. P., 2005. Aroma compounds recovery of tropical juice by pervaporation: membrane

material selection and process evaluation. *Journal of Food Engineering*, Volume 66, pp. 77-87.

- Radiometer, A., 2007. *Karl Fischer Volumetric Titration Theory and Practice*.
- Raisi, A., Aroujalian, A., Kaghazchi, T., 2008. Multicomponent pervaporation process for volatile aroma compounds recovery from pomegranate juice. *Journal of Membrane Science*, Volume 322, pp. 339-348.
- Schäfer, T., Bengtson, G., Pingel, H., Boddeker, K. W., Crespo, J. G., 1999. Recovery of aroma compounds from wine must fermentation by organophilic pervaporation. *Biotechnology and Bioengineering*, Volume 62, pp. 412-421.
- She, M., Hwang, S. T., 2006 [A]. Effects of concentration, temperature and coupling on pervaporation of dilute flavour organics. *Journal of Membrane Science*, Volume 271, pp. 16-28.
- She, M., Hwang, S. T., 2006 [B]. Recovery of key components from real flavour concentrates by pervaporation. *Journal of Membrane Science*, Volume 279, pp. 86-93.
- Smitha, B., Suhanya, D., Sridhar, S., Ramakrishna, M., 2004. Separation of organic-organic mixtures by pervaporation - a review. *Journal of Membrane Science*, Volume 241, pp. 1-21.
- Takács, L., Vatai, G., 2006. Osmotic pressure modeling of white wine diafiltration and red wine concentration by reverse osmosis. *Progress in Agricultural Engineering Sciences*, Volume 2, pp. 119-132.
- Takács, L., Vatai, G., Korány, K., 2007. Production of alcohol free wine by pervaporation. *Journal of Food Engineering*, Volume 78, pp. 118-125.
- Vilanova, M., Oliveira, J. M., 2012. Application of Gas Chromatography on the Evaluation of Grape and Wine Aroma in Atlantic Viticulture (NW Iberian Peninsula). *Gas Chromatography in Plant Science, Wine Tachnology, Toxicology and Some Specific Applications*.
- Xu, T., ed., 2009. *Advances in Membrane Science and Technology*, New Biomedical Books. New York: Nove Science Publishers, Inc.

Anexo 1 Determinação do teor de água

A determinação do teor de água foi determinado num titulador automático pelo método de *Karl Fischer*.

Procedimento

No início, encheu-se o recipiente próprio com o solvente (cerca de 30 mL), metanol seco. De seguida, no MENU, seleccionou-se o método *Titer Ipol* e acondicionou-se o meio, com o valor de metanol inferior a 20 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ (Figura 26).

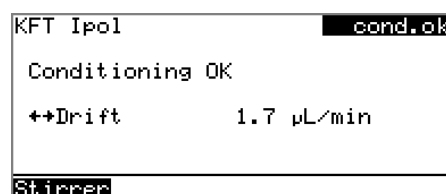


Figura 26 Acondicionamento do meio, exemplo da representação do visor do titulador. (Metrohm, 2013)

Com o meio devidamente acondicionado, injetou-se uma gota de água ultra pura, equivalente a cerca de 10 μL previamente pesada e o valor da massa da quantidade de água injetada foi registado no sistema (Figura 27).

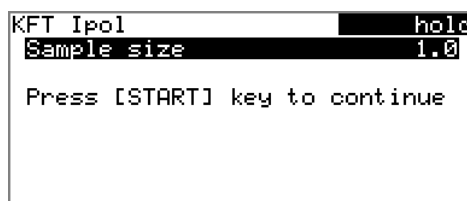


Figura 27 Introdução do tamanho da amostra, exemplo da representação do visor do titulador. (Metrohm, 2013)

Depois, iniciou-se o processo que forneceu a concentração do titulante, necessário para os cálculos da titulação. Após obter esta concentração, seleccionou-se o método a utilizar na titulação das amostras, o KFT *Ipol* (Figura 28).

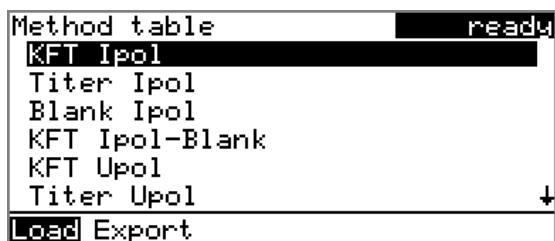


Figura 28 Seleção do método, exemplo da representação do visor do titulador. (Metrohm, 2013)

Seguindo os mesmos passos, com cada amostra em vez da água ultra pura, o programa forneceu para cada ensaio o respectivo gráfico da titulação, assim como a quantidade de água presente na amostra e volume de titulante gasto até ao ponto de equilíbrio de *Karl Fischer* (ponto de equivalência, EP1) (Figuras 29 e 30).

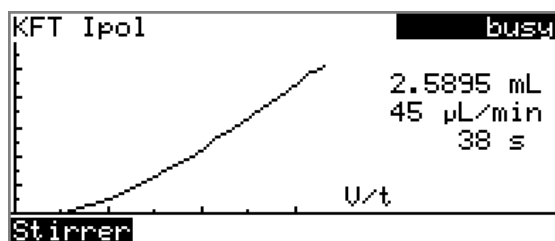


Figura 29 Gráfico da titulação. (exemplo da representação do visor do titulador) (Metrohm, 2013)



Figura 30 Resultados obtidos: percentagem de água e EP1. (exemplo da representação do titulador) (Metrohm, 2013)

Anexo 2 Determinação da acidez total

1. Preparação das soluções

- Solução de hidróxido de sódio (NaOH) de concentração aproximada de 0,01 M (padrão secundário)

Para obter uma solução de NaOH a 0,01 M, com um volume de 500 mL, deveria pesar-se 0,2 g de NaOH. A massa molar de NaOH é $40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Através das equações A2.1 e A2.2, é calculada a massa que deveria pesar para obter a concentração pretendida aproximada.

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{n}{V} = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \rightarrow n = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0,500 \text{ L} = 0,005 \text{ mol} \quad \text{Equação A2.1}$$

$$n_{\text{NaOH}} = \frac{m}{M} = 0,005 \text{ mol} \rightarrow m = 0,005 \text{ mol} \times 40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,2 \text{ g} \quad \text{Equação A2.2}$$

Em que m é a massa em gramas (g), M é a massa molar em ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$), n representa o número de moles e C a concentração ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$).

A massa pesada foi de 0,1953 g. Assim, a concentração aproximada da solução foi de $0,009765 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

$$n_{\text{NaOH}} = \frac{0,1953 \text{ g}}{40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0048825 \text{ mol}$$

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{0,0048825 \text{ mol}}{0,500 \text{ L}} = 0,009765 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- Solução de hidrogenoftalato de potássio ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$) de concentração aproximada de 0,02 M (padrão primário)

Para obter uma solução de $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ a 0,02 M, com um volume de 100 mL, deveria pesar-se 0,4085 g de $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$. A massa molar de $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ é $204,23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Pelas equações A2.1 e A2.2:

$$n = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0,100 \text{ L} = 0,002 \text{ mol}$$

$$m = 0,002 \text{ mol} \times 204,23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,4085 \text{ g}$$

A massa pesada foi de 0,4075 g. Então, a concentração da solução foi de $0,01995 \text{ mol.L}^{-1}$

$$n = \frac{0,4075 \text{ g}}{204,23 \text{ g.mol}^{-1}} = 0,001995 \text{ mol}$$

$$C = \frac{0,001995 \text{ mol}}{0,100 \text{ l}} = 0,01995 \text{ mol.L}^{-1}$$

2. Procedimento experimental

Para fazer a determinação da acidez total seguiu-se o método de preparação das amostras de Curvelo-Garcia, 1998.

- Calibração do elétrodo: Calibrou-se o elétrodo com quatro padrões de pH a 10, 7, 4 e 1, exatamente por esta ordem.
- Padronização da solução de titulante (NaOH): Colocou-se a solução de NaOH previamente preparada no recipiente do titulante e a solução de hidrogenoftalato de potássio (padrão primário), cerca de 5 mL, mais 30 mL de água previamente fervida, no recipiente da amostra a titular e iniciou-se a titulação do NaOH. A quantidade de água adicionada (30 mL) serviu para perfazer volume suficiente no sistema, de modo a ser feita uma leitura correta por parte do elétrodo. O titulador forneceu o volume de titulante gasto (volume equivalente) e o pH correspondente.
- Determinação do ensaio de referência (branco): O ensaio de referência, com 30 mL de água previamente fervida, foi realizado de modo a eliminar o CO_2 presente. Os valores obtidos do ensaio de referência são utilizados nos cálculos dos permeados. A análise ao branco é para avaliar a contribuição da acidez por parte da água presente no sistema. Assim, a cada volume equivalente obtido subtraiu-se o volume equivalente do branco.
- Determinação da acidez total dos permeados: Os ensaios das amostras de permeado, foram realizados introduzindo-se cerca de 4 mL de amostra e adicionando-se 30 mL de água. A água utilizada neste caso foi também previamente fervida. Os ensaios foram feitos em duplicado sempre que possível e nem todos foi possível realizar com 4 mL, devido à diferença de volumes obtidos entre amostras.